



Seri Buku Teknik Kimia
UNIVERSITAS KATOLIK
WIDYA MANDALA SURABAYA

ADSORPSI PADA FASE CAIR

KESETIMBANGAN, KINETIKA, DAN TERMODINAMIKA

Oleh:

Suryadi Ismadji

Felycia Edi Soetaredjo

Shella Permatasari Santoso

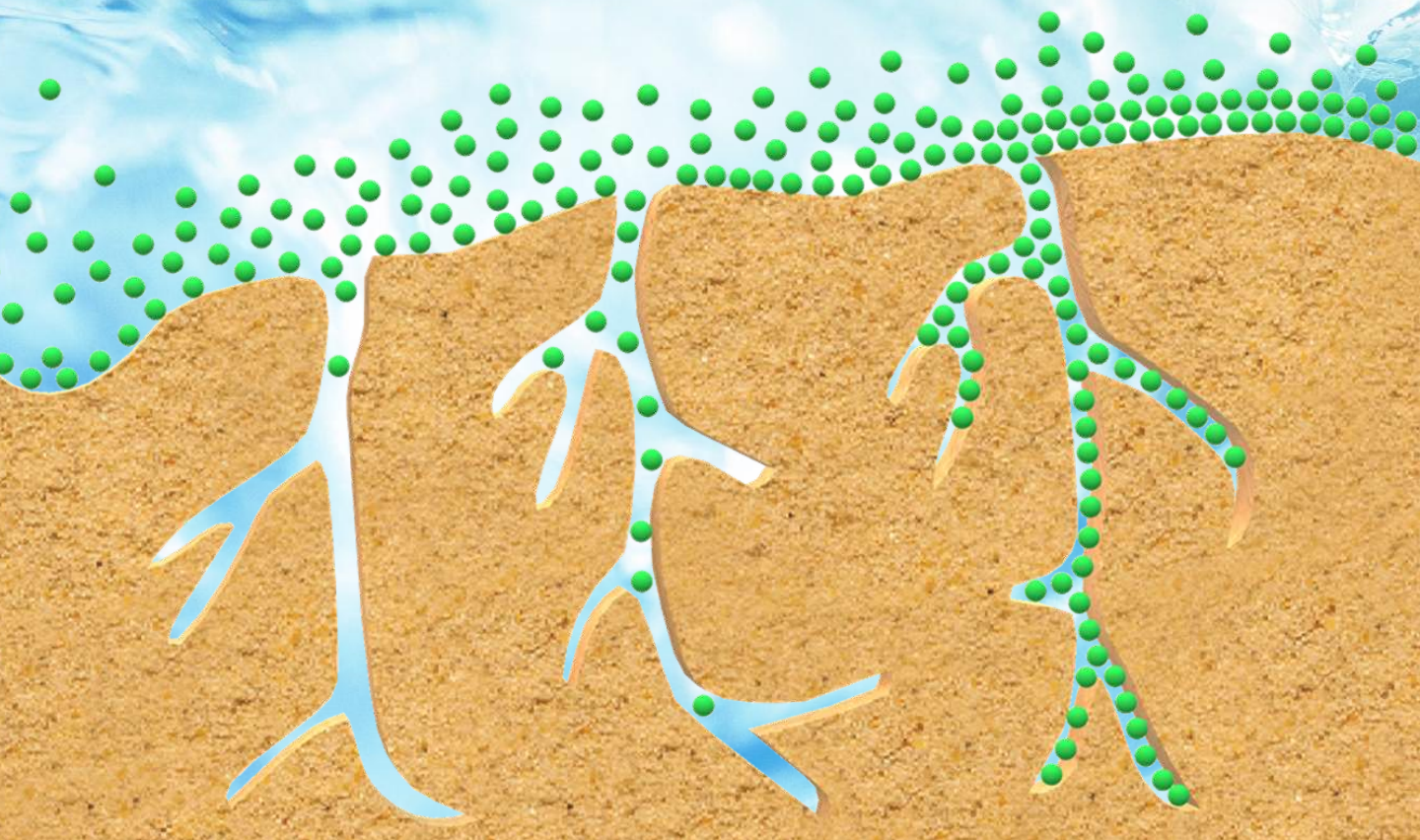
Jindrayani Nyoo Putro

Maria Yuliana

Wenny Irawaty

Sandy Budi Hartono

Valentino Bervia Lunardi





Seri Buku Teknik Kimia
UNIVERSITAS KATOLIK
WIDYA MANDALA SURABAYA

ADSORPSI PADA FASE CAIR

KESETIMBANGAN, KINETIKA, DAN

TERMODINAMIKA

Oleh:

Suryadi Ismadji

Felycia Edi Soetaredjo

Shella Permatasari Santoso

Jindrayani Nyoo Putro

Maria Yuliana

Wenny Irawaty

Sandy Budi Hartono

Valentino Bervia Lunardi

PENERBIT
UNIVERSITAS KATOLIK WIDYA MANDALA SURABAYA
2021

Adsorpsi Pada Fase Cair: Keseimbangan, Kinetika, dan Termodinamika

Buku ini diterbitkan oleh:

Universitas Katolik Widya Mandala Surabaya

Jl. Dinoyo 42-44, Surabaya Telp. (031) 5678478, Fax. (031) 5610818,

Website: <http://www.ukwms.ac.id/>

<https://www.chemeng-ukwms.com/>

Cetakan ke 1

Tahun 2021

Tim Penulis:

Suryadi Ismadji, Felycia Edi Soetaredjo, Shella Permatasari Santoso,
Jindrayani Nyoo Putro, Maria Yuliana, Wenny Irawaty, Sandy Budi Hartono,
Valentino Bervia Lunardi

ISBN 978-623-94007-6-7

Hak cipta dilindungi undang-undang

Dilarang memperbanyak karya tulis ini dalam bentuk dan dengan cara apa pun,
tanpa izin tertulis dari Penerbit

Kata Pengantar

Adsorpsi merupakan suatu metode pemisahan atau pemurnian yang sudah digunakan oleh manusia sejak ribuan tahun lalu. Kunci keberhasilan proses adsorpsi terletak pada pemilihan adsorben yang tepat. Suatu adsorben yang efektif harus mempunyai kapasitas penyerapan yang tinggi, murah, dan dapat diregenerasi dengan mudah tanpa kehilangan kemampuan adsorpsinya. Berbagai macam adsorben alternatif telah diteliti dan dikembangkan oleh berbagai macam kelompok penelitian, namun masih dibutuhkan waktu yang cukup lama sebelum adsorben-adsorben ini dapat digunakan pada skala komersial.

Buku yang berjudul “Adsorpsi pada fase cair: kesetimbangan, kinetika, dan termodinamika” kami tulis berdasarkan pengalaman kami pada bidang adsorpsi selama hampir 20 tahun. Berbagai macam penelitian pada bidang adsorpsi yang kami lakukan juga disajikan dalam buku ini. Berbagai macam persamaan isotherm dan kinetika adsorpsi yang digunakan untuk menggambarkan proses adsorpsi dalam fase cair juga disajikan secara lengkap dengan pembahasan yang komprehensif. Kesalahan-kesalahan yang banyak dilakukan oleh peneliti dalam menghitung konstanta kesetimbangan juga diulas dalam buku ini.

Mudah-mudahan buku ini bisa memberikan gambaran yang luas bagi para pembaca khususnya mahasiswa dan dosen yang mendalami bidang adsorpsi. Kami juga mengucapkan banyak terima kasih atas dukungan dari berbagai pihak sehingga buku ini dapat kami tulis dengan baik.

Surabaya, 9 Maret 2021

Tim penulis

Daftar Isi

Bab 1. Pendahuluan	1
1.1. Prinsip dasar proses adsorpsi	2
1.2. Adsorpsi pada fase cair	4
Bab 2. Penyerap (Adsorben)	6
2.1. Karbon aktif	6
2.1.1. Bahan baku dan proses pembuatan	8
2.1.2. Karakteristik dan struktur pori	13
2.2. Tanah liat	20
2.2.1. Jenis dan tipe mineral tanah liat	21
2.2.1.1. Mineral kaolin	21
2.2.1.2. Mineral smectite	22
2.2.1.3. Illite	24
2.2.1.4. Klorit	24
2.2.1.5. Polygorskite: sepiolite	25
2.2.2. Sifat-sifat mineral tanah liat	26
2.2.3. Modifikasi tanah liat untuk penyerap	27
2.2.3.1. Pencucian dengan asam	28
2.2.3.2. Pilarisasi	29
2.2.3.3. Modifikasi dengan surfaktan	31
2.2.3.4. Komposit	34
2.3. Zeolit	36
2.3.1. Zeolit alam	38
2.3.2. Zeolit sintetis	41
2.4. Metal-organic framework	44
2.5. Karbon tiga dimensi	47
2.6. Penyerap non konvensional	48
Bab 3. Keseimbangan Adsorpsi	51
3.1. Pendahuluan	51
3.2. Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir	51
3.3. Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich	56
3.4. Persamaan isoterm adsorpsi Dubinin Radushkevich	58

3.5. Persamaan Temkin	61
3.6. Brunauer-Emmet-Teller (BET)	62
3.7. Persamaan isoterm adsorpsi tiga parameter	65
3.7.1. Isoterm Sips	65
3.7.2. Model Toth	67
3.7.3. Isoterm Redlich–Peterson (R–P)	68
Bab 4. Kinetika Adsorpsi	70
4.1. Model kinetika Langmuir	71
4.2. Persamaan orde-satu semu	71
4.3. Persamaan orde-dua semu	73
4.4. Persamaan Elovich	75
4.5. Model difusi intrapartikel	75
Bab 5. Termodinamika Adsorpsi	76
5.1. Kesalahan penentuan harga konstanta kesetimbangan K_e^o	77
5.2. Konsep dasar penurunan konstanta kesetimbangan adsorpsi	79
Bab 6. Aplikasi Proses Adsorpsi untuk Lingkungan	83
6.1. Penyerapan antibiotik	83
6.2. Penyerapan logam berat	86
6.3. Penyerapan zat warna	92
6.4. Penyerapan pestisida	95
Daftar Pustaka	101
Index	129

Bab 1

Pendahuluan

Proses adsorpsi adalah suatu proses pemisahan suatu komponen dari pelarut dengan menggunakan suatu padatan berpori. Fenomena adsorpsi telah dikenal umat manusia untuk waktu yang sangat lama, dan saat ini semakin banyak digunakan untuk melakukan pemisahan berbagai macam produk dengan tujuan mendapatkan kemurnian yang diinginkan. Penerapan proses adsorpsi pertama kali dilakukan oleh orang Mesir pada tahun 1550 Sebelum Masehi, yaitu penggunaan arang untuk tujuan pengobatan untuk mengadsorpsi bau dari luka yang membusuk dari usus. Pada tahun 460 Sebelum Masehi, orang-orang Fenisia (anggota dari orang Semit yang mendiami Fenisia kuno dan koloninya) menggunakan arang untuk memurnikan air minum. Penggunaan teknik adsorpsi pada skala industri pertama kalinya dilakukan pada tahun 1794 yaitu untuk penyerapan warna dari sirup gula (Dabrowski, 2001). Saat ini, pada skala industri proses adsorpsi banyak digunakan untuk proses-proses sebagai berikut:

- Pemisahan dan pemurnian campuran gas atau cairan, produk-produk kimia, isomer, udara,
- Penyerapan air untuk mengeringkan gas dan cairan,
- Penyerapan zat pengotor dari berbagai macam produk kimia,
- Pengolahan air dan air limbah,
- Pemulihan senyawa kimia dari gas pembuangan industri,
- Penyerapan warna (β -karoten) pada industri minyak goreng,
- dan lain-lain.

Kunci keberhasilan suatu proses adsorpsi terletak pada pemilihan penyerap (adsorben) yang tepat. Adsorben yang digunakan dalam suatu proses adsorpsi harus memiliki luas permukaan spesifik dan volume pori yang cukup besar. Pada umumnya, kemampuan adsorpsi suatu adsorben akan meningkat dengan meningkatnya luas permukaan spesifik dan volume pori. Berbagai macam adsorben baik berbahan baku dari alam maupun buatan telah dikembangkan untuk mendapatkan suatu adsorben yang mempunyai kemampuan penyerapan dan efisiensi pemisahan yang tinggi. Adsorben-adsorben yang telah dipelajari ini dibuat dengan bahan baku dari limbah pertanian hingga material maju. Pembahasan lengkap jenis-jenis adsorben yang telah dikembangkan dan digunakan untuk berbagai macam proses adsorpsi disajikan, khususnya pada Bab 2.

Analisis isoterm adsorpsi sangat penting untuk desain suatu sistem adsorpsi. Isoterm adsorpsi menjelaskan bagaimana molekul adsorbat berinteraksi dengan permukaan adsorben pada kondisi kesetimbangan (Laysandra dkk., 2017). Pada umumnya, isoterm adsorpsi dinyatakan dengan persamaan-persamaan matematika yang mempunyai 2 atau 3 parameter. Sebagian persamaan isoterm adsorpsi dikembangkan secara empiris dan sebagian lagi dikembangkan melalui pendekatan termodinamika atau lainnya. Pembahasan lengkap berbagai macam persamaan isoterm adsorpsi disajikan pada Bab 3.

Memprediksi laju adsorpsi suatu senyawa dalam sebuah sistem padat/larutan adalah salah satu faktor penting untuk desain suatu sistem adsorpsi yang efektif. Banyak upaya telah dilakukan untuk merumuskan suatu ekspresi persamaan matematika yang dapat berlaku umum dan mampu menggambarkan kinetika adsorpsi dalam sistem padat/larutan secara memadai. Kemajuan dalam bidang ini tampaknya dibatasi oleh fakta bahwa deskripsi kinetika adsorpsi adalah masalah yang jauh lebih rumit daripada uraian teoretis tentang kesetimbangan adsorpsi (Plazinski dkk., 2009). Secara umum pengembangan model kinetika adsorpsi didasarkan pada dua pendekatan utama: kinetika antarmuka (*interfacial kinetics*) dan kinetika yang digerakkan oleh difusi (*diffusion-driven kinetics*). Pembahasan secara lengkap beberapa model kinetika adsorpsi disajikan pada Bab 4.

Pengkajian termodinamika adsorpsi diperlukan untuk mendapatkan gambaran lengkap dari proses adsorpsi itu sendiri. Akan tetapi, penentuan termodinamika adsorpsi tidak dapat diukur langsung dari percobaan, tetapi dapat ditentukan melalui kesetimbangan adsorpsi. Beberapa besaran termodinamika yang diperoleh dari suatu sistem adsorpsi adalah perubahan entalpi (ΔH°), perubahan entropi (ΔS°), dan perubahan energi Gibbs (ΔG°). Pembahasan termodinamika adsorpsi ditampilkan secara lengkap pada Bab 5. Pada Bab 6 ditampilkan berbagai macam aplikasi proses adsorpsi untuk proses pengolahan limbah dengan menggunakan berbagai macam adsorben, baik yang sifatnya komersial maupun non-konvensional.

1.1.Prinsip dasar proses adsorpsi

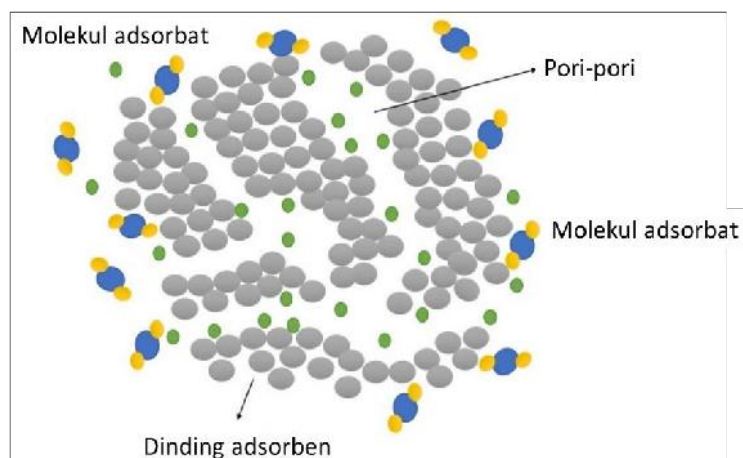
Pemisahan suatu komponen dari larutan dengan menggunakan proses adsorpsi didasarkan pada tiga mekanisme berbeda: mekanisme sterik, kesetimbangan, dan kinetik (Do, 1998). Dalam mekanisme pemisahan sterik, adsorben berpori memiliki pori-pori yang mempunyai dimensi sedemikian rupa

sehingga memungkinkan masuknya molekul kecil sekaligus menolak molekul besar untuk masuk ke dalam pori-pori adsorben (Gambar 1.1). Mekanisme kesetimbangan didasarkan pada kemampuan adsorben untuk mengakomodasi adsorbat (bahan kimia yang diserap) yang berbeda, semakin kuat interaksi adsorbat – adsorben, semakin banyak adsorbat yang dapat diserap oleh adsorben. Sedangkan untuk mekanisme kinetika didasarkan pada tingkat difusi adsorbat yang berbeda ke dalam pori adsorben; sehingga dengan mengontrol waktu pemaparan, adsorbat yang dapat berdifusi paling cepat dapat dihilangkan dengan mudah oleh adsorben.

Bergantung pada sifat gaya yang terlibat, proses adsorpsi dapat dikategorikan dalam dua jenis mekanisme utama yaitu:

- Adsorpsi Fisika atau Fisisorpsi
- Adsorpsi Kimia atau Kimisorpsi

Adsorpsi fisika terjadi jika ikatan antara adsorben dan zat yang diserap (adsorbat) adalah ikatan Van-der Waals yang lemah. Pada ikatan ini tidak terjadi transfer atau pemakaian elektron bersama antara adsorben dan adsorbat meskipun telah dicapai suatu keadaan setimbang. Fisisorpsi biasanya terjadi pada suhu rendah dan bersifat eksotermis. Panas adsorpsi yang rendah (5-40 kJ/mol) merupakan salah satu ciri Fisisorpsi (Chandra dkk., 2007). Jumlah adsorbat yang diserap oleh adsorben akan berkurang dengan meningkatnya suhu adsorpsi. Secara alamiah, Fisisorpsi bersifat reversibel, adsorbat yang telah terserap oleh adsorben dapat terlepas kembali ke larutan atau pelarut hanya dengan mengubah kondisi operasi. Adsorpsi fisika dapat mengarah pada pembentukan multilayer, ini menyebabkan ketergantungan yang lebih besar pada sifat adsorbat daripada adsorben padat.



Gambar 1.1. Mekanisme pemisahan sterik molekul-molekul adsorbat oleh suatu adsorben

Adsorpsi kimia melibatkan pembentukan ikatan kimia antara adsorben dan adsorbat. Pada adsorpsi kimia terjadi perpindahan atau pemakaian elektron bersama antara adsorben dan adsorbat. Adsorpsi kimia biasanya terjadi pada suhu yang relatif tinggi dan bersifat endotermis dengan panas adsorpsi 40-800 kJ/mol (Chandra dkk., 2007). Berlawanan dengan adsorpsi fisika, adsorpsi kimia bersifat ireversibel. Karena panas awal yang tinggi, adsorpsi kimia akan membentuk lapisan tunggal pada permukaan adsorben, dan diikuti dengan pembentukan multilayer yang terikat oleh gaya fisik.

Adsorpsi suatu senyawa kimia pada suatu adsorben dipengaruhi oleh beberapa faktor: sifat adsorben, sifat adsorbat, sifat pelarut, suhu, dan pH larutan (Laysandra dkk., 2019). Sifat adsorben bergantung pada komposisi kimia adsorben, struktur pori, gugus fungsional permukaan, muatan permukaan dan *pretreatment* yang dilakukan. Pengaruh suhu terhadap adsorpsi suatu senyawa telah dijelaskan pada paragraf sebelumnya, untuk adsorpsi fisika suhu mempunyai pengaruh negatif terhadap senyawa yang terserap, sedangkan untuk adsorpsi kimia suhu akan memberi dampak positif terhadap senyawa yang diserap. Dalam adsorpsi fase cair, pH larutan memegang peranan yang sangat penting terhadap kemampuan adsorpsi dari suatu adsorben. Bergantung pada struktur adsorben dan pH larutan, muatan permukaan adsorben dapat positif atau negatif. Jika pH larutan lebih rendah dari pH pada saat adsorben bermuatan nol (*pH point zero charge*, pH_{pzc}), adsorben akan bermuatan positif, tetapi jika pH larutan lebih tinggi dari pH_{pzc} , adsorben akan bermuatan negatif. Sehingga dengan mengatur pH larutan, efisiensi suatu proses adsorpsi dapat ditingkatkan.

1.2. Adsorpsi pada fase cair

Adsorpsi suatu senyawa dari larutan dengan menggunakan adsorben memiliki aplikasi yang luas dalam industri makanan, farmasi, dan proses industri lainnya untuk menghilangkan komponen yang tidak diinginkan dari larutan. Fenomena yang terjadi pada adsorpsi fase cair jauh lebih kompleks dibandingkan proses adsorpsi pada fase gas. Pada adsorpsi fase cair senyawa-senyawa yang ada dalam larutan bersaing satu sama lain untuk permukaan aktif yang tersedia. Selain itu, gerakan termal molekul dalam fase cair dan interaksi timbal baliknya hingga saat ini belum dapat dipahami dengan baik. Oleh karena itu, sulit untuk menilai dengan tepat sifat fase teradsorpsi, apakah unimolekuler atau multimolekuler (Bansal dan Goyal, 2005). Adsorpsi zat terlarut nonpolar akan lebih tinggi pada adsorben nonpolar. Tetapi karena ada persaingan antara zat terlarut dan pelarut, pelarut tersebut harus bersifat polar

agar zat terlarut dapat teradsorpsi secara selektif. Faktor lain yang juga menentukan adsorpsi suatu senyawa dari larutan adalah pengaturan sterik atau struktur kimia molekul adsorbat.

Adsorpsi dari larutan dapat diklasifikasikan menjadi adsorpsi zat terlarut yang memiliki kelarutan terbatas (larutan encer) dan adsorpsi zat terlarut yang benar-benar larut dengan pelarut dalam segala perbandingan. Dalam kasus pertama, adsorpsi pelarut memiliki pengaruh kecil dan umumnya diabaikan. Dalam kasus terakhir, adsorpsi dari kedua komponen larutan memainkan peranan penting dan tidak boleh diabaikan. Adsorpsi dalam sistem seperti itu adalah resultan dari adsorpsi kedua komponen larutan. Adsorpsi dari larutan tersebut direpresentasikan dalam bentuk isotherm komposit, yang merupakan kombinasi dari isotherm untuk masing-masing komponen.

Bab 2

Penyerap (Adsorben)

Adsorben yang biasanya merupakan padatan berpori, memegang peranan yang sangat penting dalam proses adsorpsi. Adsorben harus mampu memberikan kinerja yang baik pada saat berdifusi dalam pori maupun pada saat kesetimbangan adsorpsi. Suatu adsorben yang mempunyai kemampuan penyerapan yang sangat bagus tetapi memerlukan waktu yang lama pada saat berdifusi, bukan pilihan yang tepat untuk penerapan pada skala industri karena akan membutuhkan waktu tinggal yang lama di dalam kolom penyerap. Semakin besar waktu tinggal, semakin banyak jumlah adsorben yang dibutuhkan. Adsorben yang baik adalah adsorben yang mempunyai kapasitas dan kinetika adsorpsi yang tinggi (Do, 1998). Suatu adsorben yang cocok untuk penerapan dalam skala industri harus memiliki karakteristik sebagai berikut:

- Adsorben harus mempunyai luas permukaan aktif dan volume mikropori yang tinggi. Suatu adsorben harus mempunyai porositas yang besar dan ukuran pori yang kecil. Kombinasi yang tepat antara mikropori dan mesopori merupakan syarat sebagai adsorben yang baik.
- Adsorben harus mempunyai jaringan pori yang cukup besar sehingga memudahkan perpindahan atau difusi adsorbat ke dalam struktur dalam dari adsorben.
- Murah dan dapat diregenerasi dengan mudah.

Berdasarkan definisi *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) ukuran pori adsorben dapat diklasifikasikan sebagai berikut (Do, 1998):

- Mikropori : $d < 20$ angstrom
- Mesopori : $20 < d < 500$ angstrom
- Makropori : $d > 500$ angstrom

Beberapa adsorben yang tersedia secara komersial adalah: alumina, silika gel, karbon aktif dan zeolite. Pada Bab 2 ini dibahas beberapa aspek penting adsorben komersial, beberapa adsorben non-konvensional, dan adsorben berbahan material maju yang baru dikembangkan pada tahap penelitian.

2.1. Karbon aktif

Karbon aktif adalah bahan yang memiliki struktur pori yang kompleks dan sangat heterogen. Struktur yang heterogen dari karbon aktif disebabkan

adanya berbagai macam pori baik mikro, meso, maupun makro dengan berbagai macam ukuran. Karbon aktif diproduksi secara komersial dari berbagai macam bahan baku, di mana sifat permukaan yang dihasilkan (komposisi kimia, luas permukaan dan ukuran pori) bergantung pada bahan mentah yang dipilih sebagai bahan baku, serta prosedur pembuatan (metode aktivasi, suhu, dll.) (Lopes dkk., 2021). Kemampuan adsorpsi mereka yang tinggi karena luas permukaannya yang tinggi, mempunyai struktur mikropori, dan reaktivitas permukaan yang sangat tinggi. Oleh karena itu, bahan ini secara luas digunakan untuk pemurnian berbagai macam produk kimia, menghilangkan warna, menghilangkan bau, menghilangkan klorin, pemisahan senyawa-senyawa berbahaya dari gas dan larutan, dan lain-lain.

Permukaan karbon aktif memiliki karakter yang unik. Ia memiliki struktur berpori yang menentukan kapasitas adsorpsi, memiliki struktur kimia yang mempengaruhi interaksi dengan adsorbat polar atau nonpolar, memiliki sisi aktif yang menentukan reaksi kimia dengan atom lain. Dengan demikian, perilaku adsorpsi pada karbon aktif tidak dapat diinterpretasikan berdasarkan luas permukaan dan distribusi ukuran pori saja. Permukaan karbon aktif memiliki muatan positif di bawah pH_{pzc} (muatan titik nol) dan muatan negatif di atas pH_{pzc} hingga kisaran nilai pH tertentu. Muatan positif pada permukaan karbon aktif dikaitkan dengan adanya gugus permukaan basa, protonasi permukaan yang berlebihan pada pH rendah dan lapisan *graphene* yang bertindak sebagai basa Lewis yang menghasilkan pembentukan kompleks akseptor-donor yang sangat penting pada adsorpsi senyawa-senyawa organik dari larutan (Bansal dan Goyal, 2005). Pada nilai pH yang lebih tinggi, permukaan karbon memiliki muatan negatif, akibat ionisasi gugus permukaan karbon-oksigen yang bersifat asam.

Sifat kimiawi permukaan karbon aktif lebih kompleks dari pada jaringan pori. Sifat ini bergantung pada banyak faktor, misalnya sumber karbon serta cara karbon diaktifkan. Karbon aktif dibuat dari bahan baku yang biasanya kaya akan oksigen sehingga banyak gugus fungsi pada karbon aktif yang memiliki atom oksigen. Selain itu, oksigen juga dimasukkan selama proses aktivasi (terutama aktivasi fisika) yaitu dengan penambahan udara atau uap air. Kelompok fungsional pembawa oksigen dapat diklasifikasikan menjadi dua jenis utama: kelompok asam dan kelompok basa. Gugus fungsi karbon aktif dapat ditingkatkan dengan menambahkan oksidator atau diturunkan dengan memaparkannya ke lingkungan vakum pada suhu yang sangat tinggi (Do, 1998).

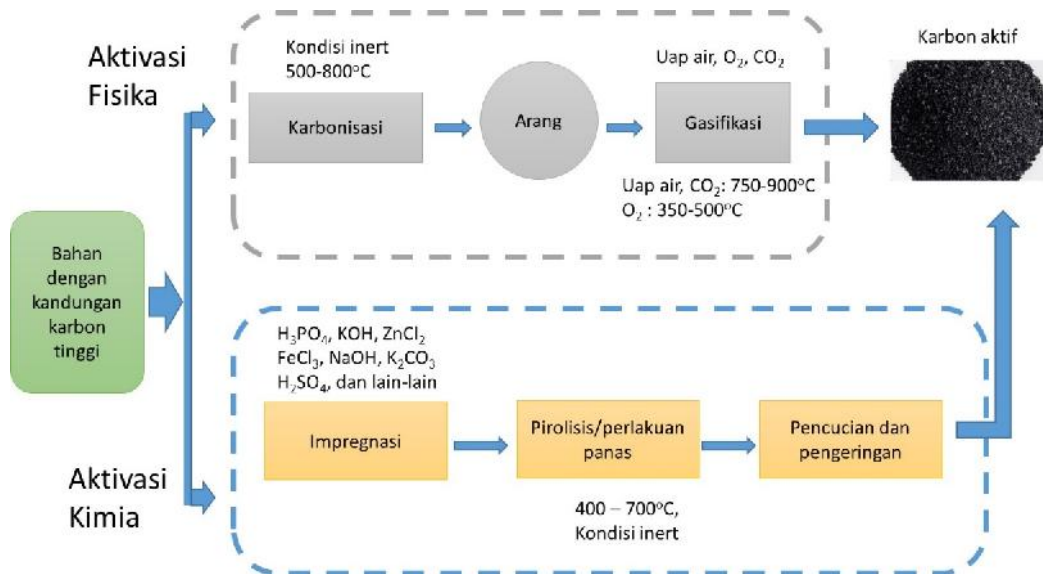
2.1.1. Bahan baku dan proses pembuatan

Karbon aktif dibuat dengan proses pirolisis bahan baku berkarbon pada suhu lebih rendah dari 1000°C. Proses pirolisis adalah proses dekomposisi termal pada suhu tinggi tanpa adanya oksigen dalam sistem. Pada proses pirolisis ini dihasilkan tiga macam produk, yaitu gas yang tidak dapat dikondensasi, uap yang dapat dikondensasi menjadi suatu cairan (*tar*) dan padatan arang karbon (*char*). Padatan arang karbon hasil proses pirolisis biasanya mempunyai porositas dan jumlah pori yang rendah. Arang karbon (*char*) harus diproses lebih lanjut untuk memperbesar porositas dan menciptakan pori-pori baru. Proses pembentukan pori dan porositas padatan karbon disebut dengan proses aktivasi, dan produk hasil aktivasi dinamakan dengan karbon aktif.

Karakteristik pori dari karbon aktif yang diperoleh sangat tergantung dari bahan baku awal dan proses aktivasi yang digunakan. Karakteristik karbon aktif pada umumnya adalah sebagai berikut:

- Luas permukaan spesifik (BET) : 400 – 1600 m²/g
- Total porositas : 0,3 – 0,75
- Volume mikropori : 0,2 – 0,5 cm³/g
- Volume mesopori : 0,2 – 0,4 cm³/g
- Ukuran mikropori : 4 – 20 angstrom
- Ukuran mesopori : 20 – 500 angstrom
- Densitas partikel : 0,6 – 0,8 g/cm³

Terdapat dua macam proses pembuatan dan aktivasi karbon aktif yaitu proses aktivasi kimia dan aktivasi fisika (Gambar 2.1). Proses aktivasi kimia dikenal sebagai proses satu langkah, karena karbonisasi dan aktivasi berjalan secara bersamaan. Proses pembuatan karbon aktif melalui aktivasi kimia dilakukan pada kisaran suhu 400 – 700°C. Pada tahap ini, reaksi depolimerisasi, dehidrasi, dan kondensasi berlangsung, menghasilkan hasil karbon yang lebih tinggi daripada aktivasi fisika karena pembatasan dalam pembentukan tas dan senyawa-senyawa volatil. Senyawa kimia yang umum digunakan sebagai pengaktif adalah ZnCl₂, KOH, dan H₃PO₄. Bahan kimia lain yang kadang-kadang digunakan sebagai senyawa pengaktif adalah H₂SO₄, K₂CO₃ dan NaOH.



Gambar 2.1. Diagram pembuatan karbon aktif (dimodifikasi dari Bedia dkk., 2020)

Sedangkan aktivasi fisika merupakan proses dua tahap, karbonisasi dan aktivasi dilakukan dalam tahapan proses yang berbeda. Karbonisasi bahan baku dilakukan pada suhu 500 – 800°C dan dilanjutkan dengan proses aktivasi (gasifikasi) pada suhu 750 – 900°C. Aktivator yang digunakan pada proses aktivasi fisika adalah uap air, oksigen dan gas CO₂. Beberapa contoh pembuatan karbon aktif berbahan baku biomassa dengan proses aktivasi kimia dan fisika dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Karbon aktif dari limbah biomassa dan proses aktivasinya

Bahan baku	Metode aktivasi	Kondisi operasi	Luas BET, m ² /g	Referensi
Ampas biji jarak	Fisika (aktivasi uap), kimia (H ₂ SO ₄)	900°C, 30 menit (Fisika), 200°C, 1 jam (Kimia)	603	Silva dkk., 2021
Ampas kopi	Kimia (KOH)	650°C	1372	Asimakopoulos dkk., 2020

Ampas malt	Fisika (aktivasi uap)	841°C, 82 menit	917	Lopes dkk., 2021
Batang kelapa sawit	Kimia (H ₃ PO ₄)	450°C	1657	Lim dkk., 2020
Biji <i>Peganum harmala</i>	Kimia (H ₃ PO ₄)	500°C	442	Nasseh dkk., 2021
Biji buah <i>Phyllanthus emblica</i>	Fisika (hidrotermal)	400°C, 90 menit	569	Suhas dkk., 2021
Biji oak	Kimia (KOH)	650°C	2896	Borghei dkk., 2021
Daun mangga	Kimia (KOH)	800°C, 2 jam	677	Negi dkk., 2021
Kayu pinus	Kimia (KOH)	750°C	944	Sher dkk., 2020
Kraft lignin	Kimia (H ₃ PO ₄)	700°C	1150	Brazil dkk., 2020
Kulit kacang	Kimia (KOH)	600°C	1240	Orduz dkk., 2021
Kulit kacang	Kimia (KOH)	750°C	900	Sher dkk., 2020
Kulit kayu akasia	Kimia (H ₃ PO ₄)	500°C	391	Zhang dkk., 2021(a)
Kulit manggis	Kimia (H ₃ PO ₄)	550°C	1832	Zhang dkk., 2021(b)
Kulit manggis	Kimia (ZnCl ₂)	600°C, 2 jam	424	Kongsune dkk., 2021
Kulit walnut	Kimia (KOH)	750°C	603	Sher dkk., 2020
Pakis air	Kimia (KOH)	700°C	2848	Mueanpun dkk., 2021
Polong buah apel ackee	Kimia (ZnCl ₂)	500°C	812	Bello dkk., 2021
Polong buah kakao	Kimia (KOH)	600°C, 3 jam	-	Tiegam dkk., 2021
Polong <i>Sibipiruna</i>	Kimia (KOH, K ₂ CO ₃ , K ₂ C ₂ O ₄)	500°C, 2 jam	1984	Spessato dkk., 2021
<i>Sargassum (sp)</i>	Kimia (H ₃ PO ₄)	700°C, 90 menit	754	Francoeur dkk., 2021
Sekam padi	Kimia (KOH)	800°C, 2 jam	2610	Dias dkk., 2021

Suhu merupakan salah satu parameter proses yang sangat penting dalam pembuatan karbon aktif. Dalam aktivasi atau karbonisasi bahan lignoselulosa pada suhu tinggi, struktur polimer alam pada bahan (hemiselulosa, lignin, selulosa) terurai dan membebaskan sebagian besar elemen non-karbon, terutama hidrogen, oksigen dan nitrogen dalam bentuk cairan (disebut sebagai *tar*) dan gas, meninggalkan kerangka karbon yang kaku. Secara umum, proses kehilangan massa suatu bahan lignoselulosa karena pemanasan pada suhu tinggi melalui tahapan-tahapan sebagai berikut:

- Suhu 50 – 200°C: terjadi penguapan air bebas dan air terikat dari struktur bahan lignoselulosa.
- Suhu 200 – 300°C: terjadi dekomposisi termal hemiselulosa menjadi senyawa-senyawa dengan berat molekul lebih rendah.
- Suhu 300 – 360°C: terjadi dekomposisi termal selulosa menjadi senyawa-senyawa dengan berat molekul lebih rendah.
- Suhu 360 – 500°C: dekomposisi termal lignin menjadi senyawa-senyawa dengan berat molekul lebih rendah.

Semakin tinggi suhu yang digunakan, hasil padatan karbon yang diperoleh juga semakin berkurang karena proses dekomposisi termal yang terjadi menyebabkan lebih banyak struktur polimer yang terurai. Untuk memperoleh suatu karbon aktif dengan struktur mikroporositas yang tinggi dan homogen, pemilihan bahan baku harus dilakukan secara ketat dan aktivasi dilakukan secara fisika, bahan baku berupa polimer buatan seperti poliamida, polivinil klorida, resin dan lain-lain akan memberikan hasil pori yang lebih homogen dibandingkan menggunakan bahan lignoselulosa.

Proses pembuatan karbon dengan aktivasi kimia melibatkan berbagai macam reaksi kimia yang kompleks. Sebagai contoh adalah pembuatan karbon aktif dari limbah kapas dengan zat aktivator FeCl₃ (Xu dkk., 2019; Bedia dkk., 2020). Pada proses aktivasi dengan FeCl₃, adanya FeCl₃ mengurangi suhu hidrolisis selulosa dan menyebabkan reaksi depolimerisasi yang intens dengan pelepasan sejumlah besar hidrokarbon dengan berat molekul rendah. Pada suhu pirolisis antara 200 dan 300°C, FeCl₃ memutus ikatan glikosida selulosa, dan molekul H₂O dilepaskan secara bersamaan dari garam terhidrasi, menghasilkan pembentukan glukosa monosakarida (Bedia dkk., 2020). Dalam kisaran suhu ini, garam besi klorida terhidrasi terurai menjadi FeOOH amorf melalui reaksi berikut:





Tahap kedua terjadi pada suhu pirolisis antara 330 dan 700°C. Ketika suhu aktivasi meningkat, molekul glukosa mengalami pembukaan cincin berturut-turut, dehidrasi, dan siklisasi menjadi 5-hidroksimetilfurfural, yang setelah dekarbonilasi diubah menjadi furfural. Dengan kenaikan suhu tersebut, FeOOH terlebih dahulu diurai menjadi Fe₂O₃, yang selanjutnya direduksi oleh permukaan karbon menjadi Fe₃O₄ sesuai dengan reaksi kimia berikut (Bedia dkk., 2020):



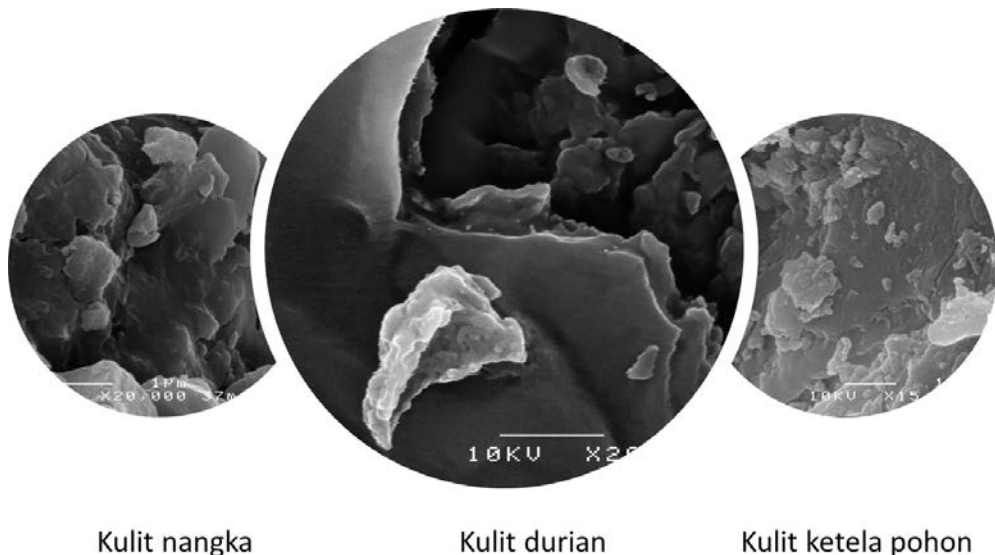
Oksida besi ini mengkatalis pembentukan mikroporositas pada matriks karbon. Selain itu, berbagai hidrokarbon yang dihasilkan selama pirolisis diendapkan pada permukaan Fe₂O₃ dan Fe₃O₄ dan membentuk mesopori setelah penghilangan spesies besi pada tahap pencucian asam. Peningkatan lebih lanjut dari suhu aktivasi (> 700°C) mengakibatkan peningkatan proporsi padatan karbon tetap dengan diiringi pelepasan zat volatil, uap air, dan karbon dioksida, sebagai konsekuensi dari polimerisasi dan polikondensasi yang terjadi antara furfural dan 5-hidroksimetilfurfural (Bedia dkk., 2020). Pada suhu tinggi ini, spesies besi direduksi menjadi besi valensi nol oleh permukaan karbon:



Akhirnya, adanya ikatan silang dan reorganisasi struktur dengan transformasi spesies besi menghasilkan pembentukan karbon aktif yang sangat berpori dengan Fe yang sangat stabil tertambat di permukaannya.

2.1.2. Karakteristik dan struktur pori

Ciri utama karbon aktif adalah struktur pori mereka yang berkembang dengan baik. Untuk mengetahui struktur dan karakteristik pori serta sifat topografi permukaan suatu karbon aktif perlu dilakukan karakterisasi dengan menggunakan beberapa metode yaitu: analisa SEM (*Scanning Electron Microscopy*), difraksi sinar X (XRD), adsorpsi dan desorpsi gas nitrogen, dan lain-lain. Analisa SEM memberikan gambaran topografi permukaan suatu adsorben, Analisa ini hanya mampu memberikan informasi mengenai struktur makropori suatu adsorben dan tidak dapat memberikan informasi mengenai struktur mikropori dan mesopori. Beberapa contoh gambar SEM untuk bahan baku lignoselulosa (kulit durian, kulit Nangka, dan kulit ketela pohon) serta karbon aktif yang dihasilkan dari bahan baku tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.2 dan 2.3.



Gambar 2.2. Beberapa gambar SEM dari limbah lignoselulosa

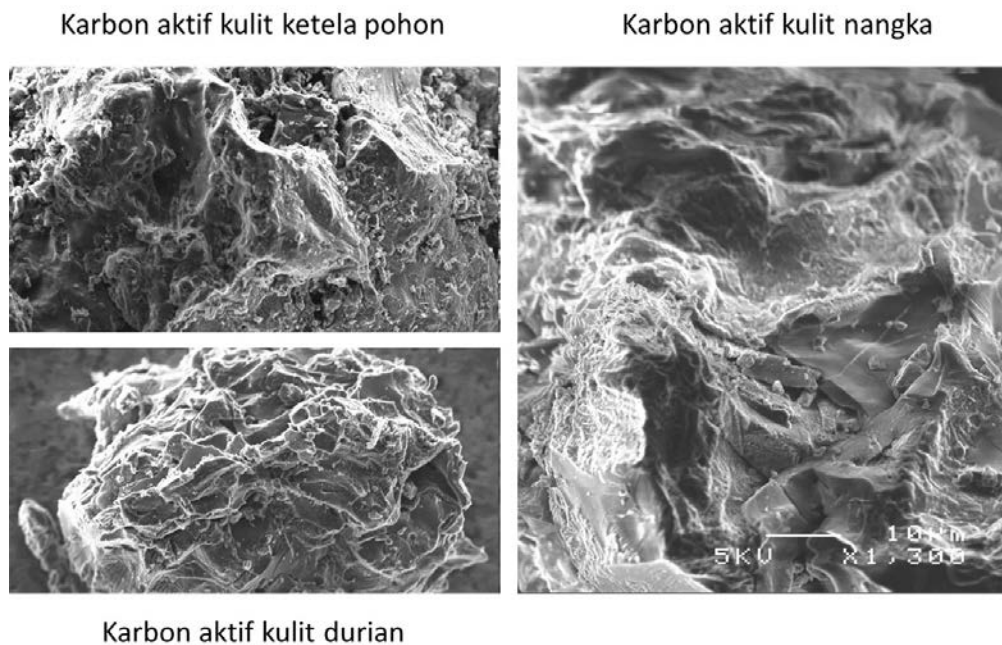
Dari Gambar 2.2 dan 2.3 dapat dilihat bahwa proses karbonisasi dan aktivasi pada suhu tinggi akan merubah topografi permukaan dari bahan lignoselulosa. Pada Gambar 2.3 juga dapat dilihat dengan jelas bahwa analisa dengan menggunakan SEM tidak dapat digunakan untuk melihat struktur dalam dari karbon aktif.

Analisa XRD digunakan untuk menentukan kristalinitas suatu bahan. Karbon aktif memiliki struktur mikrokristalin yang mulai terbentuk pada saat

proses karbonisasi. Struktur mikrokristalin ini dinyatakan dengan jarak antar lapisan d_{002} yang dapat dihitung berdasarkan persamaan Bragg:

$$d = \gamma / (2 \sin \theta) \quad (2-8)$$

Dimana γ adalah panjang gelombang sinar X dan θ adalah sudut difraksi. Harga d_{002} untuk karbon aktif bervariasi antara 0,34 – 0,36 nm. Semakin tinggi suhu karbonisasi atau suhu aktivasi harga d_{002} akan mendekati harga grafit ($d_{002} = 0,335$ nm) (Prahastika dkk., 2008). Orientasi lapisan mikrokristalin pada karbon aktif berbeda dengan grafit, orientasi lapisan mikrokristalin pada karbon aktif kurang teratur dibandingkan grafit. Ketidakteraturan orientasi lapisan mikrokristalin pada karbon aktif disebabkan adanya atom-atom lain seperti oksigen dan hidrogen pada struktur karbon. Disamping itu adanya cacat pada situs kosong karbon aktif juga akan menyebabkan orientasi mikrokristalin menjadi tidak teratur (Bansal dan Goyal, 2005).



Gambar 2.3. Karbon aktif dari bahan lignoselulosa

Selain mempunyai struktur kristal dan berpori, permukaan karbon aktif juga memiliki struktur kimiawi. Struktur kimia karbon aktif hampir selalu dikaitkan dengan keberadaan unsur oksigen dan hidrogen dalam jumlah yang cukup besar. Selain unsur oksigen dan hidrogen, unsur-unsur lain seperti belerang, nitrogen, dan halogen juga terdapat dalam struktur kimia karbon

aktif tetapi dalam jumlah yang lebih terbatas. Heteroatom ini berasal dari bahan baku yang digunakan dan menjadi bagian dari struktur kimia karbon aktif sebagai akibat dari karbonisasi yang tidak sempurna, atau mereka menjadi terikat secara kimiawi pada permukaan selama aktivasi. Heteroatom ini terikat pada tepi dan sudut lembaran aromatik atau pada atom karbon pada posisi cacat dan menimbulkan ikatan karbon-oksigen, karbon-hidrogen, karbon-nitrogen, karbon-sulfur, dan senyawa permukaan karbon-halogen, juga dikenal sebagai gugus fungsi permukaan. Heteroatom ini juga dapat bergabung dalam lapisan karbon membentuk sistem cincin heterosiklik. Karena tepi ini merupakan permukaan penyerap utama, keberadaan senyawa permukaan atau spesies molekul ini dapat mengubah karakteristik permukaan dan sifat permukaan karbon aktif (Bansal dan Goyal, 2005).

Gugus fungsi permukaan karbon-oksigen sejauh ini merupakan gugus fungsi permukaan terpenting yang mempengaruhi karakteristik permukaan seperti keterbasahan, polaritas, keasaman, dan sifat fisika-kimia seperti reaktivitas katalitik, listrik, dan kimia dari bahan-bahan ini. Sifat dan jumlah gugus oksigen permukaan yang terbentuk karena oksidasi sangat berbeda antara karbon aktif yang satu dengan yang lain dan sangat tergantung pada sifat permukaan karbon, cara pembuatan, aktivasi, luas permukaan, perlakuan oksidasi, dan suhu. Karbon aktif memiliki sifat asam-basa sebagai akibat dari oksidasi permukaan, proses pembuatan, dan suhu oksidasi. Saat ini gugus fungsi permukaan karbon – oksigen dari karbon aktif dibedakan menjadi 3 jenis yaitu asam, basa, dan netral. Gugus fungsi yang bersifat asam biasanya terbentuk jika karbon aktif direaksikan dengan oksigen pada suhu hingga 400°C atau direaksikan dengan larutan oksidator pada suhu kamar. Gugus fungsi yang bersifat asam ini tidak terlalu stabil pada suhu tinggi dan akan terurai jika karbon aktif dipanaskan di atas suhu 350°C membentuk gas CO₂. Suatu karbon aktif yang memiliki gugus fungsional asam akan cenderung bersifat hidrofilik dan polar. Gugus fungsional permukaan yang bersifat asam ini adalah golongan karbosilat, fenolik, dan lakton (Bansal dan Goyal, 2005).

Gugus fungsi permukaan yang bersifat basa terbentuk jika karbon dipanaskan pada kondisi vakum pada suhu sekitar 1000°C, setelah pendinginan hingga mencapai suhu kamar, karbon dikontakkan dengan gas oksigen. Gugus fungsi permukaan dengan struktur tipe piron dikategorikan dalam gugus permukaan yang bersifat basa. Struktur ini memiliki cincin yang mengandung oksigen heterosiklik dengan sisi aktif =CH₂ atau =CHR (dengan R adalah gugus alkil). Struktur seperti piron terletak di dua cincin berbeda dari lapisan grafitik. Gugus permukaan yang bersifat basa ini akan terdekomposisi membentuk CO₂ dan CO pada suhu 900 – 1200°C. Gugus oksigen permukaan

yang bersifat netral terbentuk karena oleh kimisorpsi oksigen yang tidak dapat diubah di situs tak jenuh jenis etilen yang ada di permukaan karbon. Pada suhu tinggi, gugus permukaan yang bersifat netral ini akan terdekomposisi menjadi CO_2 . Jika dibandingkan dengan gugus fungsional permukaan yang bersifat asam, gugus permukaan yang bersifat basa ini lebih stabil dan terdekomposisi pada rentang suhu 500 – 600°C (Bansal dan Goyal, 2005).

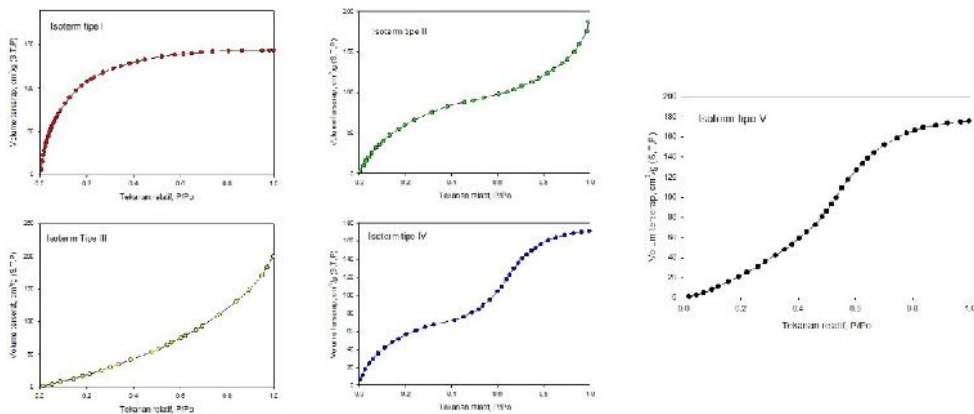
Sifat yang penting dari karbon aktif adalah gugus fungsi permukaannya dapat dimodifikasi secara tepat untuk mengubah karakteristik adsorpsinya dan untuk menyesuaikan dengan aplikasi karbon aktif untuk proses tertentu. Modifikasi permukaan karbon aktif dapat dilakukan dengan pembentukan berbagai jenis gugus fungsional permukaan yang berbeda. Gugus fungsional permukaan tersebut adalah sebagai berikut (Bansal dan Goyal, 2005):

- Gugus permukaan karbon-oksigen yang dibentuk oleh oksidasi permukaan karbon dengan gas atau larutan pengoksidasi.
- Gugus permukaan karbon-hidrogen dengan perlakuan menggunakan gas hidrogen pada suhu tinggi.
- Gugus permukaan karbon-nitrogen dapat diperoleh dengan modifikasi permukaan karbon dengan gas ammonia.
- Gugus permukaan karbon-belerang dapat diperoleh dengan modifikasi karbon aktif menggunakan belerang, karbon disulfida, H_2S , SO_2 baik dalam fase gas maupun cair.

Struktur pori suatu karbon aktif dapat diketahui dari interpretasi isoterm adsorpsi/desorpsi nitrogen yang diperoleh pada suhu -196°C (titik didih gas nitrogen). Secara umum terdapat 5 tipe isoterm adsorpsi yaitu: isoterm tipe I, II, III, IV, dan V. Bentuk isoterm I, II, III, IV, dan V dapat dilihat pada Gambar 2.4.

Isoterm adsorpsi tipe I biasanya terjadi untuk adsorpsi pada adsorben yang mempunyai struktur mikropori yang kecil. Pada jenis mikropori seperti ini gaya potensial dari dinding pori yang berhadapan akan saling tumpang tindih yang akan menyebabkan kenaikan energi interaksi antara permukaan adsorben dan molekul-molekul gas nitrogen. Fenomena ini akan menyebabkan meningkatnya molekul gas nitrogen yang terserap oleh padatan, terutama pada tekanan relatif yang rendah. Pada kondisi ini energi interaksi cukup besar untuk mengisi mikropori yang kecil dengan nitrogen secara sempurna pada tekanan relatif yang rendah. Isoterm ini dicirikan oleh kurva yang hampir horizontal dan sejajar dengan sumbu tekanan relatif (sumbu x).

Adsorpsi pada tekanan relatif yang tinggi menjadi kecil dan cenderung mendatar. Isoterm tipe I umum terjadi pada proses adsorpsi kimia, meskipun beberapa adsorpsi fisika juga terjadi seperti pada karbon aktif yang mempunyai struktur pori sangat kecil dan dalam *carbon molecular sieve* juga sesuai dengan tipe ini.



Gambar 2.4. Tipe-tipe kurva isoterm adsorpsi

Isoterm tipe II tidak menunjukkan batas saturasi seperti halnya pada tipe I. Isoterm tipe ini menunjukkan formasi multi-lapisan yang tidak terbatas setelah selesainya lapisan tunggal dan banyak dijumpai dalam adsorben dengan distribusi ukuran pori yang luas. Isoterm tipe II banyak dijumpai untuk adsorpsi pada serbuk tidak berpori atau pada serbuk yang mempunyai ukuran pori lebih besar dari mikropori. Selesainya adsorpsi pada lapisan pertama ditandai dengan adanya titik belok pada isoterm.

Isoterm tipe III umumnya diperoleh dalam kasus adsorben yang tidak berpori atau sangat mikroporous. Isoterm tipe III ini dicirikan oleh panas adsorpsi yang lebih kecil daripada panas pencairan adsorbat, sehingga interaksi antara adsorbat dengan permukaan adsorben lebih kecil bila dibandingkan dengan interaksi antara adsorbat dan lapisan teradsorpsi.

Isoterm tipe IV diperoleh untuk padatan yang mengandung pori-pori dalam kisaran mesopori. Bentuk isoterm Tipe IV mengikuti jalur yang sama dengan tipe II pada tekanan relatif rendah, kemiringan kurva akan menurun pada tekanan yang lebih tinggi. Adanya kondensasi kapiler merupakan ciri khas dari isoterm tipe IV.

Isoterm sigmoidal, atau tipe V menurut sistem klasifikasi IUPAC, tersebar luas dalam sistem adsorpsi yang melibatkan molekul polar, seperti air

pada karbon aktif. Perilaku ini biasanya dikaitkan dengan pengelompokan molekul dari adsorbat, karena interaksi adsorbat-adsorben yang lemah dibandingkan dengan interaksi antar molekul yang lebih kuat. Hal ini menyebabkan isoterm yang awalnya cembung berubah menjadi cekung dan menunjukkan saturasi pada tekanan tinggi. Jenis isoterm ini sebagian besar dijumpai pada proses adsorpsi dengan menggunakan mesopori adsorben.

Salah satu karakteristik penting dari karbon aktif yang dapat diperoleh dari isoterm adsorpsi gas nitrogen adalah luas permukaan spesifik, volume pori, dan distribusi ukuran pori adsorben. Luas permukaan spesifik dari adsorben biasanya dinyatakan dengan luas permukaan Brunauer-Emmet-Teller (BET). Persamaan BET yang digunakan untuk menentukan luas permukaan suatu adsorben dapat dituliskan dalam bentuk linear sebagai berikut:

$$\frac{p}{V(p_o-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_o} \quad (2-9)$$

Plot antara $p/V(p_o-p)$ dan p/p_o memberikan suatu garis lurus dengan *slope* $C-1/(V_m C)$ dan intersep $1/(V_m C)$. Parameter V_m adalah volume gas yang dibutuhkan untuk membentuk lapisan *monolayer* pada permukaan adsorben. Isoterm adsorpsi BET pada umumnya linier dalam kisaran tekanan relatif 0,05 hingga 0,35. Pada tekanan relatif yang lebih rendah, persamaan tersebut biasanya tidak valid karena pengaruh heterogenitas permukaan menjadi signifikan. Pada tekanan relatif yang lebih tinggi, persamaan kehilangan validitasnya karena adsorpsi oleh kondensasi kapiler dan adsorpsi fisika juga terjadi.

Luas permukaan spesifik adsorben dapat dihitung dari parameter V_m (cm^3/g) dengan menggunakan persamaan berikut ini:

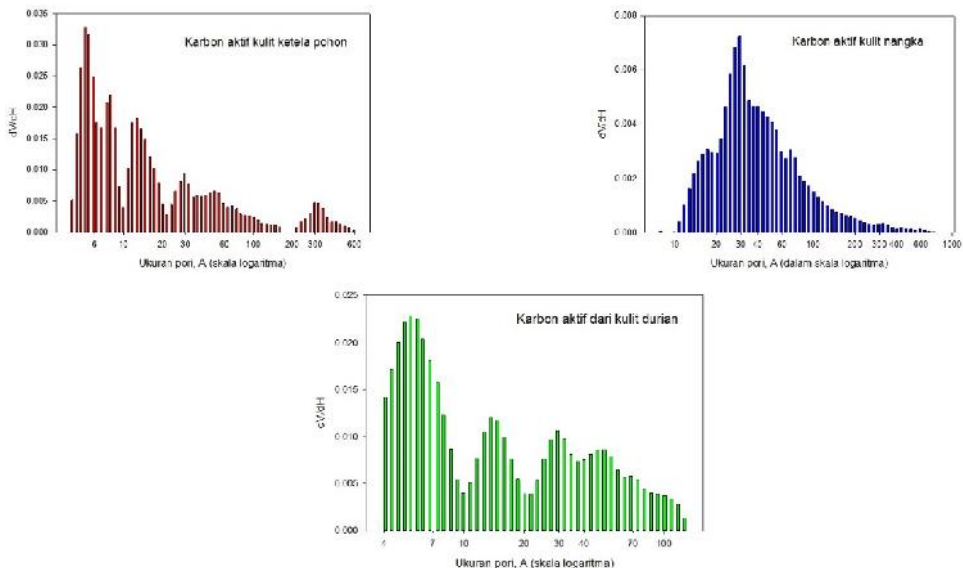
$$S_{BET} = a_m \cdot N \cdot V_m \quad (2-10)$$

N adalah bilangan Avogadro, a_m adalah luas permukaan molekul adsorbat (0.162 nm^2 untuk gas nitrogen). Jika S_{BET} dinyatakan dalam m^2/g , persamaan (2-10) dapat dinyatakan dalam bentuk sebagai berikut:

$$S_{BET} = (V_m/22,400) \cdot N \cdot a_m \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{g} \quad (2-11)$$

Struktur bagian dalam suatu karbon aktif dapat dinyatakan dalam distribusi ukuran pori. Frekuensi ukuran pori yang dinyatakan sebagai diameter pori ekuivalen saat membentuk fungsi kontinu dianggap sebagai

distribusi ukuran pori. Distribusi ukuran pori adalah fungsi dari bentuk pori yang digunakan dalam analisis, dan sering kali digunakan beberapa bentuk fungsi distribusi seperti distribusi gamma atau distribusi Gaussian. Pada sebagian besar media berpori, ukuran pori tersebar pada spektrum nilai yang luas, dari mikropori sampai makropori. Beberapa metode dapat digunakan untuk mengukur distribusi ukuran pori suatu karbon aktif seperti *mercury porosimetry*, adsorpsi fase gas, *micro tomography* dan lain-lain. Contoh distribusi ukuran pori beberapa karbon aktif yang diperoleh dari penerapan persamaan *density functional theory* (DFT) pada kurva adsorpsi gas nitrogen dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Distribusi ukuran pori beberapa karbon aktif

Dari Gambar 2.5 dapat dilihat bahwa distribusi ukuran pori karbon aktif sangat beragam, dari ukuran mikropori hingga makropori. Untuk karbon aktif dari kulit ketela pohon yang dibuat pada suhu karbonisasi dan aktivasi 500°C dengan zat aktivator ZnCl_2 , ukuran pori sangat heterogen mulai dari mikropori yang kecil (4 Å) hingga makropori (600 Å). Untuk karbon aktif dari kulit mangka (karbonisasi pada suhu 450°C dilanjutkan aktivasi dengan uap CO_2 pada suhu 900°C) distribusi ukuran pori sebagian besar berada pada daerah mesopori dan terdapat makropori dalam fraksi yang sangat kecil. Sedangkan karbon aktif dari kulit durian (aktivasi pada suhu 700°C dengan menggunakan uap air) karbon yang dihasilkan adalah kombinasi mikro dan mesopori. Metoda aktivasi

dan bahan baku sangat mempengaruhi struktur dan distribusi ukuran pori suatu karbon aktif. Sifat dan karakteristik pori dapat diatur dengan memilih metode aktivasi dan bahan baku yang akan digunakan.

2.2. Tanah liat

Mineral tanah liat adalah salah satu bahan yang paling melimpah di bumi. Mineral tersebut berperan penting dalam perkembangan peradaban manusia. Untuk melindungi lingkungan, mineral tanah liat telah digunakan dalam pembuangan dan penyimpanan bahan kimia berbahaya. Mineral tanah liat memiliki kemampuan katalitik untuk menetralkan bahan kimia organik berbahaya tertentu. Sebagai lapisan penyimpanan bahan kimia berbahaya, salah satu karakteristik terpenting dari mineral tanah liat adalah kemampuan adsorpsi. Sebagai lapisan dasar, mineral tanah liat harus mampu mencegah kebocoran bahan berbahaya ke lapisan tanah atau lingkungan. Kemampuan mineral tanah liat untuk menahan zat berbahaya bergantung pada kapasitas tukar kation (KTK) karena proses penahanan bahan beracun terutama terjadi melalui adsorpsi atau pertukaran ion (Ismadji dkk., 2015).

Karena nilai KTKnya yang tinggi, mineral tanah liat sangat efektif untuk adsorpsi kation dari larutan, oleh karena itu bahan ini banyak digunakan untuk menghilangkan logam berat dari larutan. Penyerapan logam berat oleh mineral tanah liat melibatkan serangkaian mekanisme adsorpsi yang kompleks, seperti ikatan langsung antara kation logam dengan permukaan mineral tanah liat, kompleksasi permukaan, pertukaran ion, dll. Meskipun sebagian besar tanah liat bermuatan negatif, karena luas permukaan dan volume pori yang tinggi, bahan ini dapat menyerap zat organik dan non-ionik dalam jumlah banyak. Dalam keadaan alami, mineral tanah liat bersifat hidrofilik dan dalam larutan air biasanya memiliki kapasitas adsorpsi yang rendah terhadap senyawa organik non ionik kecil. Kapasitas adsorpsi mineral tanah liat dapat ditingkatkan dengan modifikasi menggunakan berbagai macam asam, basa, garam, surfaktan dan bahan kimia organik atau anorganik lainnya. Melalui modifikasi ini mineral tanah liat menjadi hidrofobik dan organofilik, dan akan meningkatkan serapan senyawa organik non-ionik kecil (Ismadji dkk., 2015).

Mineral tanah liat termasuk dalam famili mineral filosilikat, yang tersusun dari lembaran polimer SiO_4 tetrahedra yang dihubungkan menjadi lembaran $(\text{Al,Mg,Fe})(\text{O,OH})_6$ oktahedra. Mineral tanah liat adalah aluminosilikat yang terbentuk sebagai produk pelapukan kimiawi dari mineral silikat lainnya di permukaan bumi (Sposito et al., 1999). Mineral ini memiliki

morfologi pelat datar karena susunan tertentu dari atom penyusun yang berada dalam struktur tertentu. Mineral tanah liat adalah mineral industri yang sangat penting; mereka telah digunakan sebagai bahan mentah untuk ratusan aplikasi industri karena ketersediaannya yang melimpah dan murah. Tanah liat telah digunakan dalam aplikasi pertanian, teknik dan konstruksi, perbaikan lingkungan, geologi, farmasi, pengolahan makanan, dan banyak aplikasi industri lainnya (Murray, 2007).

2.2.1. Jenis dan tipe mineral tanah liat

Mineral tanah liat pada dasarnya terdiri dari silika, alumina atau magnesia atau keduanya, dan air, tetapi substitusi besi untuk aluminium dan magnesium dalam derajat yang bervariasi juga sering dijumpai. Mineral tanah liat juga mengandung unsur-unsur kalium, natrium, dan kalsium dalam jumlah yang cukup banyak. Partikel mineral tanah liat secara individu terlihat seperti pelat kecil yang terdiri dari banyak lembaran kristal yang memiliki struktur atom berulang. Struktur atom terdiri dari lembaran oktahedral atau alumina dan lembaran tetrahedral atau silika. Lembaran oktahedral pada dasarnya adalah kombinasi dari enam hidroksil atau oksigen yang membungkus atom logam (aluminium, magnesium, besi atau atom lainnya).

Rasio SiO_2 dalam rumus molekul mineral tanah liat merupakan faktor kunci yang menentukan jenis mineral tanah liat. Beberapa mineral tanah liat yang penting dalam industri dan sering digunakan dalam proses adsorpsi adalah sebagai berikut:

1. Mineral kaolin
2. Mineral smectite
3. Illite (mika)
4. Klorit
5. Palygorskite

2.2.1.1. Mineral kaolin

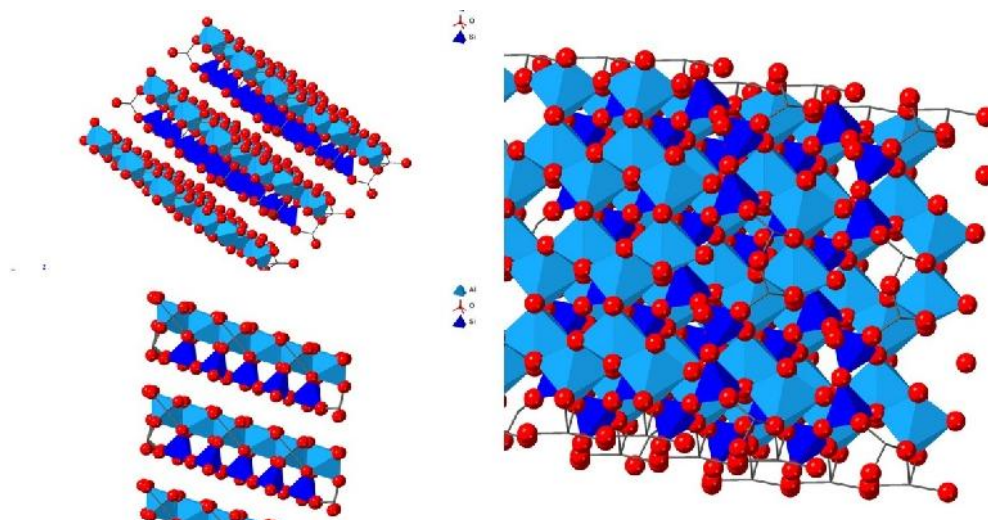
Mineral kaolin mempunyai rumus struktur $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, dan secara teoritis kaolin mempunyai komposisi kimia Al_2O_3 (39,50%), SiO_2 (46,54%), dan air (13,96%). Mineral-mineral yang termasuk dalam kelompok kaolin adalah kaolinite, dickite, nacrite, dan halloysite. Struktur dasar mineral kaolin tersusun dari sebuah lembaran tetrahedral dan sebuah lembaran oktahedral. Dua pertiga dari posisi oktahedral diisi oleh atom-atom aluminium. Atom-atom aluminium ini dikelilingi oleh 4 atom oksigen dan 8 molekul hidroksil.

Distribusi muatan di lapisan kaolinite dapat dilihat pada Tabel 2.2. Distribusi muatan pada struktur kaolinite adalah berimbang (Murray, 2007).

Tabel 2.2. Distribusi muatan pada lapisan kaolinite (Murray, 2007)

Ion	Muatan
6 O^{2-}	-12
4 Si^{4+}	+16
4 $\text{O}^{2-} + 2(\text{OH})^-$	-8
4 Al^{3+}	+12
6 $(\text{OH})^-$	-6

Kelompok mineral kaolin adalah lapisan 1:1 yang tersusun dari lembaran oktahedral dan tetrahedral (Gambar 2.6).

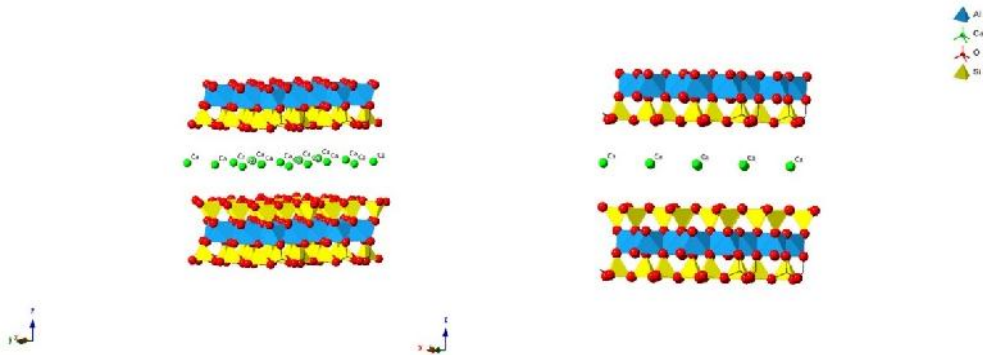


Gambar 2.6. Struktur kaolinite

2.2.1.2. Mineral smectite

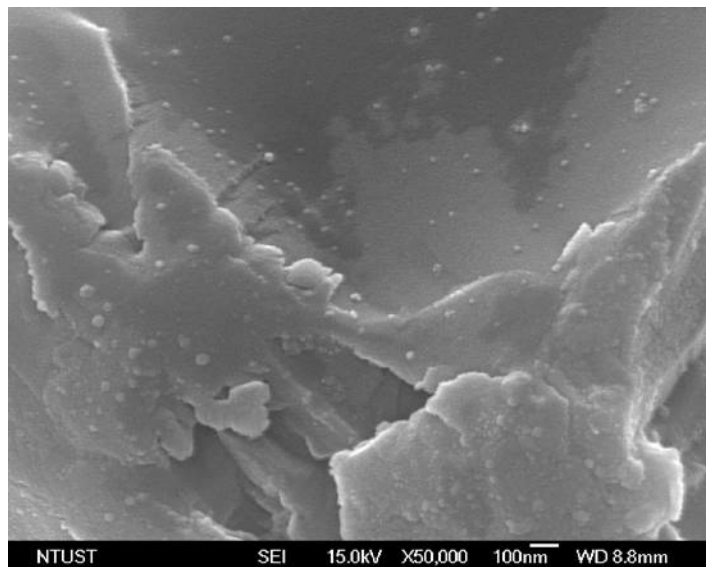
Mineral terpenting dari kelompok smectite adalah Na-montmorillonite, Ca-montmorillonite, Mg-montmorillonite (saponite), Fe-montmorillonite (nontronite), Li-montmorillonite (hectorite), dan Al-montmorillonite (beidellite). Mineral smectite tersusun dari dua lapisan silika tetrahedral dengan sebuah lapisan oktahedral sebagai pusat. Mineral smectite juga dikenal dengan lapisan 2:1. Di antar lapisan mineral smectite ini terdapat molekul-molekul air

dan molekul kation lainnya. Secara teoritis rumus molekul mineral smectite adalah $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dan komposisi teoritis tanpa memperhitungkan molekul di ruang antar lapisan adalah: Al_2O_3 28,3%, SiO_2 66,7%, dan H_2O 5% (Murray, 2007). Contoh salah satu struktur dari mineral smectite (Ca-montmorillonite) dapat dilihat pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7. Struktur Ca-montmorillonite

Tipe yang paling umum dari mineral smectite yang paling banyak digunakan untuk proses adsorpsi atau purifikasi adalah Ca-montmorillonite atau tanah liat nya disebut bentonite. Gambar SEM untuk Ca-montmorillonite dapat dilihat pada Gambar 2.8.

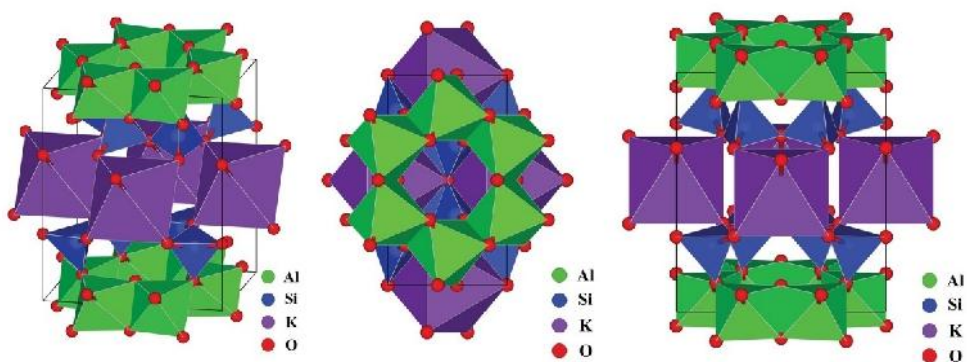


Gambar 2.8. Analisa SEM Ca-montmorillonite

Dalam proses adsorpsi pada fase cair menggunakan Ca-montmorillonite, ruang antar lapisan tetrahedral dan oktahedral memegang peranan yang sangat penting, karena pada ruangan itulah adsorpsi berlangsung.

2.2.1.3. Illite

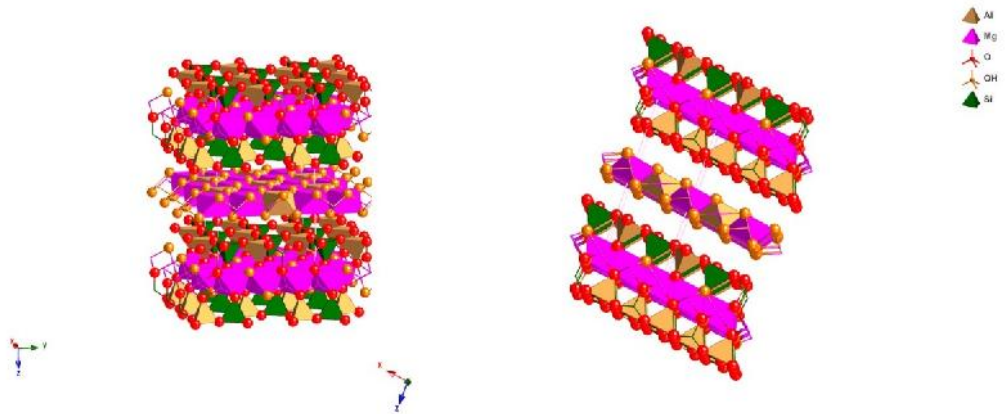
Illite merupakan mineral tanah liat mika, dan mempunyai lapisan struktur 2:1 dengan kalium sebagai kation pada antar lapisan. Ukuran, muatan, dan bilangan koordinasi kalium sedemikian rupa sehingga cocok dengan cincin heksagonal oksigen dari lembaran tetrahedral silika yang berdekatan. Hal ini memberikan struktur ikatan ionik yang saling terkait yang kuat yang menyatukan setiap lapisan dan mencegah molekul air menempati posisi antar lapisan (Murray, 2007). Struktur illite dapat dilihat pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9. Struktur illite

2.2.1.4. Klorit

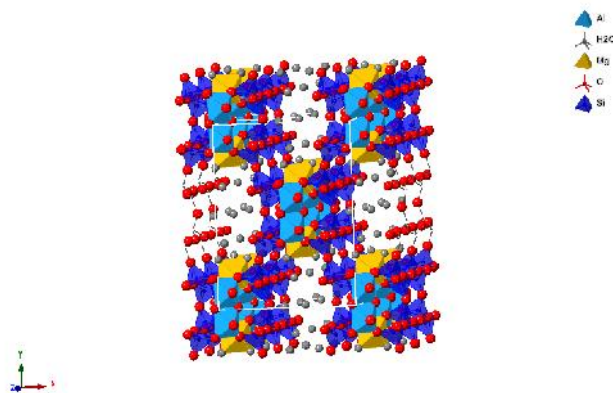
Klorit biasanya berbentuk serpihan dan juga dapat ditemukan di lapisan bawah dari lapisan batubara. Mineral klorit tanah liat berbeda dari klorit yang terkristalisasi dengan baik karena lapisan-lapisannya bertumpuk secara acak dan juga adanya beberapa hidrasi. Klorit adalah mineral lapis 2:1 dengan lapisan brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) sebagai *interlayer* (Gambar 2.10). Ada cukup banyak substitusi kation dalam klorit, paling sering adalah Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , dan Fe^{3+} . Rumus molekul untuk klorit adalah $(\text{OH})_4(\text{SiAl})_8(\text{Mg-Fe})_6\text{O}_{20}$. Lembaran seperti brucite pada posisi *interlayer* memiliki komposisi umum $(\text{MgAl})_6(\text{OH})_{12}$. Jarak basal d_{001} klorit adalah sekitar 14 Å (Murray, 2007).



Gambar 2.10. Struktur klorit

2.2.1.5. Polygorskite: sepiolite

Palygorskite dan sepiolite adalah silikat lapis 2:1. Lembaran tetrahedral dihubungkan secara tak terhingga dalam dua dimensi. Namun, mereka secara struktural berbeda dari mineral lempung lainnya di mana lembaran oktahedral kontinu hanya dalam satu dimensi dan lembaran tetrahedral dibagi menjadi pita oleh inversi berkala baris tetrahedron. Struktur polygorskite dapat dilihat pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11. Struktur polygorskite

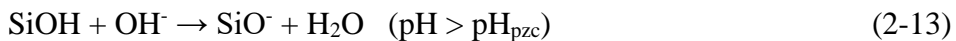
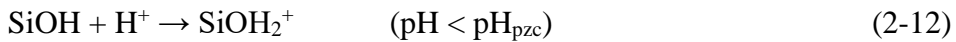
Mineral lempung ini mengandung dua jenis air, satu berkoordinasi dengan kation oktahedral dan yang lainnya terikat secara bebas di saluran, yang

disebut air zeolitik. Saluran ini mungkin juga berisi kation yang dapat ditukar (Murray, 2007).

2.2.2. Sifat-sifat mineral tanah liat

Adanya muatan dalam mineral tanah liat merupakan dasar terjadinya pertukaran kation dan sifat pembengkakan mineral tersebut. Lembaran mineral tanah liat tetrahedral dan oktahedral biasanya memiliki muatan. Muatan dalam mineral tanah liat ada dalam dua bentuk: muatan struktural dan permukaan. Muatan struktural bersifat permanen dan ada karena substitusi ion sedangkan muatan permukaan, biasanya bergantung pada nilai pH. Muatan struktural berasal dari bagian dalam lapisan. Pada mineral tanah liat dengan lapisan 2:1, muatan permukaan berasal dari permukaan basal lembaran tetrahedral, sedangkan untuk tanah liat dengan tipe lapisan 1:1 muatan permukaannya berasal dari lembaran tetrahedral dan oktahedral. Tepi lembaran tanah liat 1:1 dan 2: 1 juga berkontribusi pada muatan permukaan (Eslinger dan Pevear, 1988; Ismadji dkk., 2015).

Hidrolisis ikatan Si-OH atau Al-OH di sepanjang kisi tanah liat menghasilkan muatan permukaan. Bergantung pada struktur silika dan pH larutan, muatan permukaan bersih dapat positif atau negatif. Pada pH kurang dari pH_{pzc} , tanah liat akan memiliki kapasitas tukar anion, sedangkan pada pH lebih tinggi dari pH_{pzc} , tanah liat akan memiliki kapasitas tukar kation.



Untuk mineral tanah liat jenis lapisan 2:1, kontribusi muatan permukaan terhadap muatan total hanya kurang dari 1%, tetapi untuk mineral tanah liat jenis lapis 1:1, muatan permukaan memberikan kontribusi yang besar terhadap muatan total (Eslinger dan Pevear, 1988; Ismadji dkk., 2015). Seperti disebutkan sebelumnya, pH_{pzc} mineral tanah liat menentukan kemampuan pertukaran anion atau kation. pH_{pzc} adalah pH di mana muatan bersih total adalah nol. Pada pH_{pzc} , permukaan dapat tidak bermuatan atau bermuatan muatan positif dan negatif dengan kepadatan yang sama.

Kapasitas tukar kation (KTK) merupakan salah satu sifat penting dalam mineral tanah liat. KTK adalah ukuran kapasitas mineral tanah liat untuk menukar kation dari larutan. KTK juga merupakan ukuran konsentrasi kation tidak tetap pada lapisan *interlayer* dan permukaan, yang bergantung

pada besarnya muatan lapisan total. Karena muatan lapisan permukaan merupakan fungsi dari pH, maka KTK juga bervariasi dengan pH dan biasanya KTK diukur pada pH 7. Nilai KTK dari beberapa mineral tanah liat diberikan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Nilai KTK beberapa mineral tanah liat

Mineral tanah liat	KTK, meq/100 g
Allophane	70
Kaolinite	3-15
Halloysite (2H ₂ O)	5-10
Natrium montmorillonite	80-130
Kalsium montmorillonite	40-70
Hectorite	80-130
Palygorskite	30-40
Sepiolite	30-40
Illite	10-40
Vermiculite	100-150

Kation logam yang umum ditemukan pada posisi pertukaran mineral lempung adalah Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, dan K⁺.

2.2.3. Modifikasi tanah liat untuk penyerap

Sifat kimiawi dan struktur pori bahan tanah liat umumnya mempengaruhi kemampuan adsorpsinya. Namun karena hidrofilisitas sebagian besar mineral tanah liat, mineral tanah liat alami biasanya tidak efektif untuk adsorpsi kontaminan organik seperti zat warna, antibiotik, pestisida, dan senyawa biosidal (Koswojo et al., 2010; Kurniawan et al., 2011). Untuk meningkatkan kapasitas adsorpsinya, modifikasi struktur pori bahan lempung telah dilakukan secara kimiawi maupun fisik. Modifikasi material tanah liat menggunakan bahan kimia modifikasi biasanya dilakukan dengan metode impregnasi sederhana sebagai berikut:

1. Pencucian dengan asam

2. Pilarisasi
3. Modifikasi dengan surfaktan
4. Komposit

2.2.3.1. Pencucian dengan asam

Pencucian asam pada tanah liat dan mineral tanah liat menyebabkan pemisahan partikel tanah liat, menghilangkan pengotor, dan pelarutan lapisan luar. Modifikasi tanah liat dengan asam anorganik bertujuan untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi mineral tanah liat melalui penambahan luas permukaan, volume pori, dan jumlah sisi asam. Penggunaan asam untuk menambah luas permukaan spesifik dan volume pori bentonit telah dilakukan dalam skala industri. Produk bentonit pencucian asam juga dikenal sebagai tanah pemucat telah digunakan untuk penghilangan warna minyak nabati. Asam yang paling banyak digunakan untuk tujuan ini adalah asam sulfat (H_2SO_4). Modifikasi bentonit menggunakan asam dapat mengubah struktur kristal mineral tanah liat (Temuujin dkk., 2006).

Pada modifikasi mineral montmorillonite dengan asam, konsentrasi asam dan lamanya modifikasi asam sangat mempengaruhi struktur pori dan keasaman mineral montmorillonit. Keasaman montmorillonite timbul dari ion H^+ di situs pertukaran permukaan (situs asam Brønsted). Situs-situs asam ini dihasilkan oleh pertukaran kation *interlamelar* (Mg^{2+} dan Al^{3+}) dari lembaran oktahedral montmorillonite dengan proton (H^+) dari asam sulfat. Dengan meningkatnya konsentrasi asam dan waktu impregnasi, sejumlah besar ion Al^{3+} dan Mg^{2+} dari lapisan oktahedral telah dihilangkan, sehingga menyebabkan penurunan keasaman Lewis. Beberapa penelitian yang menggunakan modifikasi asam untuk meningkatkan kemampuan penyerapan mineral tanah liat dapat dilihat pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4. Modifikasi mineral tanah liat dengan asam

Tanah liat/Mineral tanah liat	Asam	Kondisi operasi	Referensi
Bentonite	HNO_3	Konsentrasi asam 8 M, suhu 75°C , kecepatan pengadukan 100 rpm	Shattar dkk., 2020

Biotite	HCl	Konsentrasi asam 0,3 M, suhu 30°C, waktu perendaman 30 menit	Kwon dkk., 2021
Illite	HCl	Konsentrasi asam 0,3 M, suhu 30°C, waktu perendaman 30 menit	Kwon dkk., 2021
Kaolinite	H ₂ SO ₄	Konsentrasi asam 2 M, perendaman: 24-72 jam	Zhou dkk., 2021
Palygorskite	HNO ₃	Konsentrasi asam 0,2 M, pemanasan menggunakan gelombang mikro	Pardo-Canales dkk., 2020
Vermiculite	H ₂ SO ₄	Konsentrasi asam 2,75 M, suhu 20°C, waktu perendaman 3,5 jam	Wang dkk., 2021a

2.2.3.2. Pilarisasi

Pilarisasi adalah proses di mana senyawa anorganik berlapis diubah menjadi bahan mikro dan/atau mesopori yang stabil secara termal dengan tetap mempertahankan struktur lapisan. Pilarisasi pada mineral tanah liat sering dilakukan untuk meningkatkan luas permukaan, porositas, menyeragamkan ukuran pori dan lain-lain. Tanah liat berpilar adalah jenis khusus dari tanah liat yang dimodifikasi untuk meningkatkan porositas secara signifikan dan permanen, yang dihasilkan dengan menyematkan kolom atau pilar di antara lapisan tanah liat (Najafi dkk., 2021). Porositas permanen senyawa ini adalah salah satu sifat utama tanah liat terpilar yang menjadikannya sebagai adsorben yang baik.

Tanah liat berpilar memiliki struktur berpori seperti zeolit dua dimensi, dimana strukturnya sangat tergantung pada jenis, kepadatan, dan distribusi pilar di antar-lapisan tanah liat. Bahan ikatan silang yang kuat diperoleh dari ikatan antara oksida logam dan lapisan alumino-silikat dari tanah liat menggunakan jembatan oksigen yang berada di ruang antar lapisan. Sifat fisika-kimia yang berbeda, yaitu kristalinitas, luas permukaan, ukuran pori, volume pori, jarak basal, dan keasaman dapat dicapai oleh agen pilar (*pillaring agent*) yang berbeda. Sifat fisik dan struktur dari beberapa jenis tanah liat berpilar adalah sebagai berikut (Najafi dkk., 2021):

- Tanah liat berpilar aluminium: luas permukaan spesifik: 100–300 m²/g dan jarak basal, d_{001} : 1,7–2 nm.
- Tanah liat berpilar zirkonium: luas permukaan spesifik: 200–300 m²/g dan jarak basal, d_{001} : 1,4–2 nm.

- Tanah liat berpilar besi: luas permukaan spesifik: 100–200 m²/g dan jarak basal, d₀₀₁: 1,4–1,8 nm.
- Tanah liat berpilar titanium: luas permukaan spesifik: 100–350 m²/g dan jarak basal, d₀₀₁: 1,2–1,8 nm.
- Tanah liat berpilar silika: luas permukaan spesifik: 500–1000 m²/g dan jarak basal, d₀₀₁: 3–4 nm.

Selain oksida logam yang terdapat pada struktur tanah liat terpilar dan berasal dari agen penyusun (Al₂O₃, ZrO₂, Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂, dll.), tanah liat berpilar memiliki struktur dan senyawa kimia yang hampir mirip dengan tanah liat induk. Tanah liat berpilar terutama terdiri dari SiO₂ dan Al₂O₃ selain Fe₂O₃ dan sejumlah kecil oksida logam alkali dan alkali tanah seperti Na₂O, K₂O, CaO, dan MgO.

Berbagai macam studi tentang pilarisasi tanah liat untuk tujuan sebagai adsorben dapat dilihat pada Tabel 2.5.

Tabel 2.5. Pilarisasi tanah liat untuk adsorben

Tanah liat	Agen pilar	Kondisi operasi	adsorbat	Referensi
Bentonit	Al ₁₃ dan Al ₃₀ (Keggin kation)	Impregnasi pada suhu kamar, 8 jam	pestisida	Basiony dkk., 2020
Kaolinite	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	Impregnasi 10 jam, rasio tanah liat dengan Zr 2,5:1 sampai 10:1	fosfat	Huo dkk., 2021a
Montmorillonite	AlCl ₃ , FeCl ₃ , TiCl ₄	Konsentrasi Al ³⁺ dan Fe ³⁺ 0,2 M, untuk Ti ⁴⁺ 0,82 M. Pemanasan 60°C, 24 jam. Kalsinasi 400°C	deoxynivalenol	Zhang dkk., 2021c

Montmorillonite	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Impregnasi 10 jam, rasio tanah liat dengan Zr 2,5:1 sampai 10:1	fosfat	Huo dkk., 2021a
Vermiculite	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Impregnasi 10 jam, rasio tanah liat dengan Zr 2,5:1 sampai 10:1	fosfat	Huo dkk., 2021a

2.2.3.3. Modifikasi dengan surfaktan

Surfaktan merupakan senyawa organik yang memiliki sifat polar dan non polar. Surfaktan adalah kelompok besar senyawa aktif permukaan dengan banyak aplikasi. Klasifikasi surfaktan didasarkan pada disosiasi mereka dalam air: surfaktan kationik, surfaktan anionik, dan surfaktan non-ionik. Surfaktan kationik sebagian besar adalah alkil amina linier dan zat alkil amonium (garam amina berlemak dan amonium kuaterner). Surfaktan anionik termasuk alkilbenzena sulfonat, sabun, di-alkil sulfosuksinat, lauril sulfat, lignosulfonat, dll. Surfaktan non-ionik tidak terdisosiasi dalam air dan surfaktan ini termasuk alkohol linier teretoksilasi, alkil fenol teretoksilasi, ester asam lemak, turunan amina dan amida, dll. Saat ini berbagai surfaktan telah digunakan untuk modifikasi bahan tanah liat untuk meningkatkan kinerja adsorpsi. Tujuan utama interkalasi ion surfaktan ke struktur mineral tanah liat adalah untuk mengubah partikel mineral tanah liat yang awalnya hidrofilik menjadi organo tanah liat hidrofobik.

Di dalam air, surfaktan kationik akan terdisosiasi menjadi kation amfifilik dan anion. Meskipun surfaktan kationik menimbulkan banyak buih saat penggunaannya, zat ini masih banyak digunakan sebagai zat pengubah untuk modifikasi tanah liat karena muatan positifnya. Surfaktan kationik yang paling umum digunakan untuk modifikasi tanah liat, adalah garam amonium kuaterner, seperti:

- Cetyltrimethylammonium bromide ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$) \rightarrow CTAB (Ashna dan Heydari, 2020; Burgos Castellanos dkk., 2019; Haounati dkk., 2021; Yuliana dkk., 2020; Yu dkk., 2020; Wu dkk., 2020).

- Trimethyloctadecylammonium bromide ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$) → ODTMA (Flores dkk., 2017; Sukenik dkk., 2017).
- Myristyltrimethylammonium bromide ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$) → TMAB (Bu dkk., 2019).
- Dodecyltrimethylammonium bromide ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) → DTAB (Bantaleb dkk., 2017; Park dkk., 2017; Shayesteh dkk., 2021).
- Hexadecyl trimethylammonium chloride ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3$) → HDTMA (Issaoui dkk., 2020; Słomkiewicz dkk., 2020).

Mineral tanah liat yang dimodifikasi dengan surfaktan amonium kuaterner memiliki afinitas tinggi terhadap sebagian besar senyawa organik hidrofobik. Modifikasi tanah liat dengan surfaktan amonium kuaterner dengan gugus pengganti benzil menghasilkan permukaan yang tidak dapat dibasahi air dan superhidrofobik, sedangkan tanah liat yang dimodifikasi dengan surfaktan amonium kuaterner tanpa gugus pengganti benzil menjadi lebih basah dan hidrofilik dibandingkan dengan tanah liat mula-mula.

Surfaktan anionik adalah surfaktan yang paling umum digunakan untuk berbagai macam aplikasi. Alkylbenzene sulfonates (deterjen), sabun, lauryl sulfate, di-alkyl sulfosuccinate, dan lignosulfonate adalah surfaktan penting untuk aplikasi rumah tangga dan industri. Meskipun surfaktan anionik lebih murah daripada surfaktan jenis lain, surfaktan anionik jarang digunakan untuk modifikasi lempung daripada surfaktan kationik dan non-ionik. Beberapa penelitian yang menggunakan anionik surfaktan untuk memodifikasi beberapa mineral tanah liat.

- Ni dkk., (2021) memodifikasi kaolin dengan natrium dodesil benzene sulfonat (SDBS) untuk mengetahui pengaruh surfaktan terhadap daya serap kaolin termodifikasi.
- Allen dkk., (2021) menggunakan SDS (natrium dodecyl sulfat) untuk menghilangkan lapisan kation pada mineral mika untuk memfasilitasi penyerapan penta etilen glikol mono dodesil eter.
- Haounati dkk., (2021) melakukan pengabungan antara SDS dan CTAB untuk memodifikasi montmorillonite, SDS/CTAB@montmorillonite kemudian digunakan untuk menyerap malachite green dari larutan.

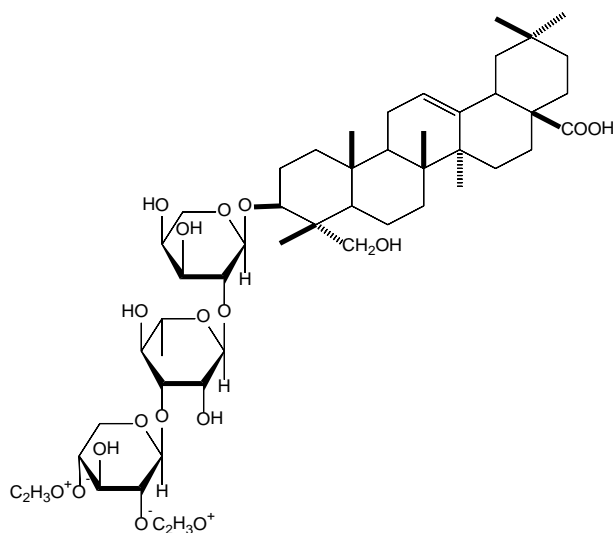
Karena sifat hidrofilik pada permukaannya, material tanah liat alami bukan merupakan adsorben yang efektif untuk senyawa organik nonpolar nonionik. Beberapa surfaktan nonionik yang telah digunakan untuk memodifikasi tanah liat antara lain polyoxyethylene (20)oleyl-ether (Brij-O20) (De Oliveira dkk., 2020), alkyl dimethylamine oxide (Lazorenko dkk., 2020), octylphenol polyoxyethylene ether (10) (OP-10) (Sun dkk., 2020a), t-

octylphenoxypolyethoxyethanol (Triton X-100)(Andrunik dan Badja, 2019). Organobentonit yang berasal dari surfaktan nonionik menunjukkan jarak antar lapisan yang lebih besar dan kandungan karbon organik yang lebih tinggi daripada organobentonit dari surfaktan kationik. Selanjutnya, organobentonit surfaktan nonionik lebih stabil secara kimiawi daripada organobentonit surfaktan kationik. Beberapa keuntungan penggunaan surfaktan nonionik untuk modifikasi tanah liat antara lain:

- Biodegradable dan tidak beracun.
- Mempunyai stabilitas termal dan kimia yang baik.
- Kation anorganik yang dapat ditukar tidak hilang setelah proses adsorpsi ke mineral tanah liat.
- Kemungkinan pertukaran kation organomineral nonionik dengan kation organik dan anorganik.

Penggunaan surfaktan sintetik untuk memodifikasi kapasitas adsorpsi bahan tanah liat terkadang menimbulkan masalah lingkungan yang cukup serius karena kelebihan surfaktan yang tidak terpakai. Surfaktan dapat memiliki efek racun pada kehidupan akuatik, terutama jika senyawa kimia ini ada dalam jumlah yang cukup. Surfaktan memiliki kemampuan untuk merusak lapisan lendir ikan dan menyebabkan kerusakan parah pada insang. Lapisan lendir ini merupakan pelindung aktif ikan terhadap parasit dan bakteri. Kemampuan untuk menurunkan tegangan permukaan air adalah masalah besar lainnya dari keberadaan surfaktan di lingkungan air. Dengan tegangan permukaan yang lebih rendah, senyawa organik mudah larut dalam air dan diserap oleh ikan atau makhluk air lainnya. Toksisitas suatu surfaktan berkaitan dengan struktur kimianya, semakin panjang rantai lemaknya, semakin beracun surfaktan tersebut bagi organisme akuatik. Oleh karena itu, kajian tentang pemanfaatan dan modifikasi material tanah liat untuk tujuan remediasi lingkungan dan pengolahan air limbah harus diarahkan pada penerapan bahan kimia yang ramah lingkungan atau alami sebagai agen pengubah (Kurniawan dkk., 2011).

Ekstrak rarasaponin dari sabun berry (*Sapindus rarac DC*) digunakan sebagai agen pengubah untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi beberapa bahan lempung oleh kelompok penelitian kami (Kurniawan dkk., 2011; Suwandi dkk., 2012; Kurniawan dkk., 2012; Chandra dkk., 2013; Laysandra dkk., 2019; Angkawijaya dkk., 2020; Santoso dkk., 2020). Struktur molekul rarasaponin dapat dilihat pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12. Struktur rarasaponin (Kurniawan dkk., 2011)

Rarasaponin termasuk dalam kelompok alkaloid yang memiliki satu atau lebih oligosakarida. Beberapa gugus fungsi terdapat pada struktur rarasaponin seperti hidroksil, ester karbonil, cincin aromatik, dan juga gugus alkana baik dalam struktur alifatik maupun alisiklik (Kurniawan dkk., 2011).

Pembentukan rarasaponin-bentonit hasil interkalasi surfaktan rarasaponin dengan bentonit dijelaskan dengan mekanisme reaksi berikut (Kurniawan dkk., 2011): mekanisme pertama adalah reaksi deasilasi struktur rarasaponin, rarasaponin mengandung dua gugus asil ($C_2H_5O^+$) yang menempel. Dalam struktur karbonil, gugus asil yang melekat pada struktur karbonil ini akan mengalami deasilasi jika dilarutkan dalam pelarut polar seperti air. Fenomena ini menyebabkan atom oksigen dalam gugus karbonil menjadi bermuatan negatif. Langkah kedua adalah protonasi permukaan gugus silanol ($Si-OH$) karena kelebihan H^+ dalam larutan. Mekanisme terakhir adalah penempelan gugus silanol terprotonasi menjadi atom oksigen bermuatan negatif dalam gugus karbonil.

2.2.3.4. Komposit

Komposit tanah liat telah mendapat perhatian khusus karena sifat dan kinerja strukturalnya lebih unggul daripada komponen individualnya. Pembuatan komposit tersebut melibatkan kombinasi dari dua atau lebih fase yang berbeda secara kimiawi dan tidak saling larut satu dengan yang lainnya. Secara garis besar komposit tanah liat dengan bahan lainnya dapat dikelompokkan menjadi:

- Tanah liat – karbon
- Tanah liat – polimer (alami dan buatan)
- Tanah liat – bahan magnet
- Tanah liat – bahan silika
- Tanah liat – kombinasi karbon, polimer, magnetic, dan silika

Tujuan dari modifikasi tanah liat menjadi komposit pada dasarnya adalah meningkatkan kemampuan adsorpsi tanah liat dan meningkatkan porositas bahan. Beberapa penelitian pembuatan komposit dari tanah liat dengan bahan-bahan dalam kelompok diatas dan penggunaannya dapat dilihat pada Tabel 2.6.

Tabel 2.6. Komposit tanah liat dan aplikasinya

Tanah liat	Bahan karbon	Aplikasi	Referensi
Bentonite	Natrium alginat dan lignin	Adsorpsi Hg(II)	Gong dkk., 2021
Bentonite	poly(N-acryloylglycineamide)	Adsorpsi Hg(II) dan As(V)	Yilmaz dkk., 2021
Bentonite	Alginat	Adsorpsi Pb(II) dan Cu(II)	Pawar dkk., 2020
Bentonite	Selulosa nano fiber	Penyerapan Cd(II), safranin dan fosfat	Abukhadra dkk., 2020
Bentonite	TEOS	Adsorpsi herbisida paraquat	Rasaie dkk., 2021
Bentonit	Natrium alginat dan poly(N-vinyl formamide-co-acrylic acid)	Penyerapan metil hijau	Subhan dkk., 2021
Bentonit	Natrium alginat dan polivinil alkohol	Pernyerapan As(V)	Baigoria dkk., 2020
Halloysite	Polivinil alkohol dan karbosil metil selulosa	Adsorpsi metil biru	Radoor dkk., 2020
Illite	Fe ₃ O ₄	Adsorpsi dan degradasi bisfenol	Bao dkk., 2021
Kaolinite	Biochar	Penyerapan ivermectin	Olu-Owolabi dkk., 2021

Kaolin	Kitosan - tripolifosfat	Penyerapan Remazol brilliant blue R	Jawad dan Abdulhameed, 2020
Montmorillonite	Biochar dari sampah	Adsorpsi tetrasiklin	Borthakur dkk., 2021
Montmorillonite	Kitosan	Acid Orange 7 (AO7), Basic Red 46 (BR4), Basic Yellow 2 (BY2) dan Basic Yellow 28 (BY28)	Karaca dkk., 2021
Montmorillonite	Kitosan	Adsorpsi Metil biru	El-Kousy dkk., 2020
Montmorillonite	Poliakrilamida	Adsorpsi metil biru	Qiu dkk., 2020
Montmorillonite	Kitosan dan poli-anilin	Penyerapan metil biru	Minisy dkk., 2021
Montmorillonite	Fe ₃ O ₄ dan biochar	Adsorpsi norfloxacin, thiabendazole, thiophanate-methyl, oxytetracycline, P4R dan Cr(VI)	Soulé dkk., 2021

2.3. Zeolit

Kelas penting lain dari adsorben yang banyak digunakan dalam industri adalah zeolit. Zeolit merupakan mikroporous kristal aluminosilikat terhidrasi yang strukturnya adalah saluran-saluran atau rongga-rongga tertutup dengan ukuran molekuler (diameter 0,3-1,5 nm). Kerangka zeolit tersusun dari tetrahedra alumina (AlO₄) dan silika (SiO₄) yang saling terkait. Struktur kristal tiga dimensi zeolit dibangun dari unsur aluminium, oksigen, dan silikon, dengan logam alkali atau alkali-tanah (seperti natrium, kalium, dan magnesium) ditambah molekul air yang terperangkap di celah di antara mereka. Zeolit terbentuk dengan banyak struktur kristal berbeda, yang memiliki pori-pori besar (terkadang disebut sebagai rongga) dalam susunan yang sangat

teratur dan kira-kira berukuran sama dengan molekul kecil. Perbandingan atom oksigen dengan gabungan atom aluminium dan silikon selalu sama dengan 2, dan oleh karena itu setiap atom aluminium memberi kontribusi muatan negatif sebesar -1 pada kerangka zeolit yang diseimbangkan dengan muatan positif kation yang dapat ditukar. Rumus satuan sel kerangka zeolit secara stokiometri adalah sebagai berikut:



dengan M adalah kation dengan valensi m, z adalah jumlah molekul air di setiap sel satuan, dan x dan y adalah bilangan bulat sehingga y/x lebih besar dari atau sama dengan 1.

Dalam bentuk kristal, zeolit berbeda dari adsorben lain, karena untuk setiap jenis zeolit tidak mempunyai distribusi ukuran pori, zeolit mempunyai ukuran pori (kisi) yang seragam. Untuk alasan ini, zeolit mampu memisahkan molekul adsorbat secara efektif berdasarkan ukuran dan mereka sering dikenal sebagai saringan molekuler. Rasio Si/Al pada zeolit dapat diatur, sehingga zeolit dengan sifat adsorptif yang sangat berbeda dapat diperoleh dengan mengatur struktur kerangka, bentuk kationik, dan rasio Si/Al yang tepat untuk mendapatkan selektivitas yang diperlukan untuk aplikasi proses pemisahan tertentu.

Untuk mengaktifkan zeolit, molekul air dihilangkan dengan cara memanaskan pada suhu tinggi atau memanaskan pada tekanan hampa. Proses tersebut akan menghasilkan kerangka dengan atom yang masih utuh dan menghasilkan rongga yang dihubungkan oleh suatu saluran (pori-pori). Ukuran saluran ditentukan oleh jumlah atom yang membentuk lubang (atau jendela) yang menuju ke rongga. Mengubah posisi dan jenis kation akan mengubah ukuran saluran dan sifat zeolit, termasuk selektivitasnya dalam suatu reaksi kimia tertentu.

Zeolit memiliki struktur kristal 3 dimensi yang kokoh (mirip dengan sarang lebah) yang terdiri dari jaringan saluran dan rongga-rongga yang saling berhubungan. Air bergerak bebas keluar masuk pori-pori ini tanpa mempengaruhi struktur zeolit. Zeolit dapat ditemukan secara alami (kira-kira ada sekitar 59 jenis) atau dibuat secara sintetis (lebih dari 200 jenis). Penerapan zeolit alam tidak seluas zeolit sintetik karena zeolit sintetik lebih spesifik dan sifat-sifat fisiknya dapat diatur. Jenis zeolit sintetik ini banyak macamnya, seperti tipe A, X, Y, mordenit, ZSM, dll.

2.3.1. Zeolit alam

Zeolit alam bersifat hidrotermal dan sebagian besar berasal dari vulkanik. Mereka terdapat bentuk kristal yang ditemukan di batuan dan metamorf, serta dalam butiran dengan diameter lebih kecil yang terakumulasi dalam batuan sedimen (Krol, 2020). Tabel 2.7 menampilkan jenis dan tipe zeolit alam yang ada (Coombs dkk., 1997)

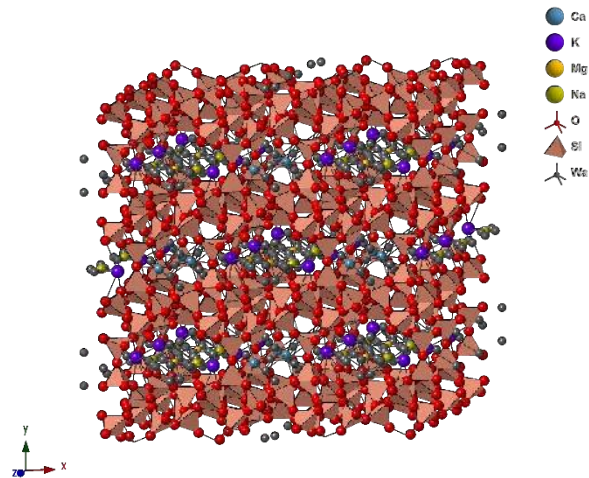
Tabel 2.7. Tipe dan jenis zeolit alam (Coombs dkk., 1997)

Nama	Bentuk kristal	Rumus molekul	Z
Amicite	Monoklinik	$K_4Na_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_8].10H_2O$	1
Ammonioleucite	Tetragonal	$NH_4[(AlO_2)(SiO_2)_2]$	16
Analcime	Kubus, tetragonal, ortorombik, monoklinik	$Na[(AlO_2)(SiO_2)_2].H_2O$	16
Barrerite	ortorombik	$Na_2[(AlO_2)_2(SiO_2)_7].6H_2O$	8
Bellbergite	Heksagonal	$(K,Ba,Sr)_2Sr_2Ca_2(Ca,Na)_4[(AlO_2)_{18}(SiO_2)_{18}].30H_2O$	1
Bikitaite	Monoklinik, triklinik	$Li[(AlO_2)(SiO_2)_2].H_2O$	2
Boggsite	Ortorombik	$Ca_8Na_3[(AlO_2)_{19}(SiO_2)_{77}].70H_2O$	1
Brewsterite (seri)	Monoklinik	$(Sr,Ba)_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}].10H_2O$	1
Chabazite (seri)	Trigonal	$(Ca_{0.5},Na,K)_4[(AlO_2)_4(SiO_2)_8].12H_2O$	1
Chiavennite	Ortorombik	$CaMn[Be_2Si_5O_{13}(OH)_2].2H_2O$	4
Clinoptilolite	Monoklinik	$(Na,K,Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5})_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}].20H_2O$	1
Cowlesite	Ortorombik	$Ca[(AlO_2)_2(SiO_2)_3].5,3H_2O$	52
Dachiardite (seri)	Monoklinik	$(Ca_{0.5},Na,K)_{4-5}[(AlO_2)_5(SiO_2)_{19}].13H_2O$	1
Edingtonite	Ortorombik, tetragonal, triklinik	$Ba[(AlO_2)_2(SiO_2)_3].4H_2O$	2
Epistilbite	Monoklinik, triklinik	$(Ca,Na_2)[(AlO_2)_2(SiO_2)_4].4H_2O$	4
Erionite (seri)	Hexagonal	$K_2(Na,Ca_{0.5})_8[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{26}].30H_2O$	1
Faujasite (seri)	Kubus	$(Na,Ca_{0.5},Mg_{0.5},K)_x[(AlO_2)(SiO_2)_{12}].4H_2O$	16
Ferrierite	Ortorombik	$(K,Na,Mg_{0.5},Ca_{0.5})_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}].8H_2O$	1
Garronite	Tetragonal	$NaCa_{2.5}[(AlO_2)_6(SiO_2)_{10}].14H_2O$	1
Gaultite	Ortorombik	$Na_4[(ZnO_2)_2(SiO_2)_7].5H_2O$	8

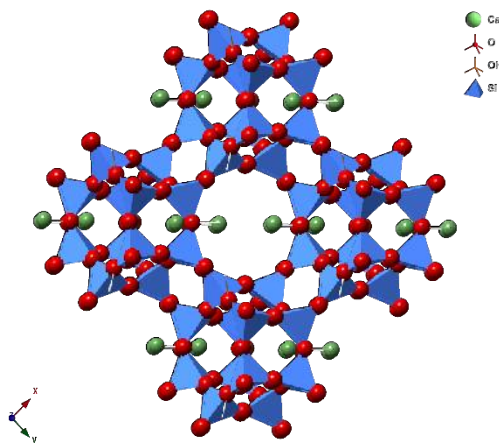
Gismondine	Monoklinik	$\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_2] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	4
Gmelinite (seri)	Heksagonal	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{16}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	1
Gobbsite	Tetragonal	$\text{Na}_5[(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{11}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1
Gonnardite	Tetragonal	$(\text{Na}, \text{Ca})_{6-8}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{10}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1
Goosecreekite	Monoklinik	$\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2
Gottardiite	Ortorombik	$\text{Na}_3\text{Mg}_3\text{Ca}_5[(\text{AlO}_2)_{19}(\text{SiO}_2)_{117}] \cdot 93\text{H}_2\text{O}$	1
Harmotome	Monoklinik	$(\text{Ba}_{0.5}, \text{Ca}_{0.5}, \text{K}, \text{Na})_5[(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{11}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1
Heulandite (seri)	Monoklinik	$(\text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5}, \text{Na}, \text{K},)_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	1
Hsianghualite	Kubus	$\text{Li}_2\text{Ca}_3[(\text{BeO}_2)_3(\text{SiO}_2)_3] \cdot \text{F}_2$	8
Kalbersite	Tetragonal	$\text{K}_6[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6] \text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$	2
Laumontite	Monoklinik	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{16}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	1
Leucite	Kubus, tetragonal	$\text{K}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_2]$	16
Levyne (seri)	Trigonal	$(\text{Ca}_{0.5}, \text{Na}, \text{K})_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	3
Lovdarite	Ortorombik	$\text{K}_4\text{Na}_{12}[(\text{BeO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	1
Maricopaite	Ortorombik	$(\text{Pb}_7\text{Ca}_2)[\text{Al}_{12}\text{Si}_{36}(\text{O}, \text{OH})_{100}] \cdot n(\text{H}_2\text{O}, \text{OH}),$ $n \approx 32$	1
Mazzite	Heksagonal	$(\text{Mg}_{2.5}\text{K}_2\text{Ca}_{1.5}) [(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{26}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	1
Merlinoite	Ortorombik	$\text{K}_5\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{23}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	1
Mesolite	Ortorombik	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}[(\text{AlO}_2)_{48}(\text{SiO}_2)_{72}] \cdot 64\text{H}_2\text{O}$	1
Montesommaite	Ortorombik	$\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{23}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1
Mordenite	Ortorombik	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	1
Mutinaite	Ortorombik	$\text{Na}_3\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_{11}(\text{SiO}_2)_{85}] \cdot 60\text{H}_2\text{O}$	1
Natrolite	Ortorombik	$\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8
Offretite	Heksagonal	$\text{CaKMg}[(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{13}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1
Parthéite	Monoklinik	$\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4
Paulingite (seri)	Kubus	$(\text{K}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Na}, \text{Ba}_{0.5})_{10}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 27-44\text{H}_2\text{O}$	16
Perliaite	Heksagonal	$\text{K}_9\text{Na}(\text{Ca}, \text{Sr}) [(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	1
Phillipsite (seri)	Monoklinik	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5})_x[\text{Al}_x\text{Si}_{16-x}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1
Pollucite	Kubus	$(\text{Cs}, \text{Na}) [(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	16
Roggianite	Tetragonal	$\text{Ca}_2[\text{Be}(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}] \cdot <2.5\text{H}_2\text{O}$	8
Scolecite	Monoklinik	$\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4
Stellerite	Ortorombik	$\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_7] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8
Stilbite (seri)	Monoklinik	$(\text{Ca}_{0.5}, \text{Na}, \text{K})_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	1
Terranovaite	Ortorombik	$\text{NaCa}[(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)_{17}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4
Thomsonite	Tetragonal	$\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	8
Tschörtnerite	Kubus	$\text{Ca}_4(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{Cu}_3(\text{OH})_8[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}, n \geq 20$	16
Wairakite	Monoklinik	$\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8

Weinebeneite	Monoklinik	$\text{Ca}[\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4
Willhendersonite	Triklinik	$\text{K}_x\text{Ca}_{(1.5-0.5x)}[(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0 < x < 1$	2
Yugawaralite	Monoklinik	$\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2

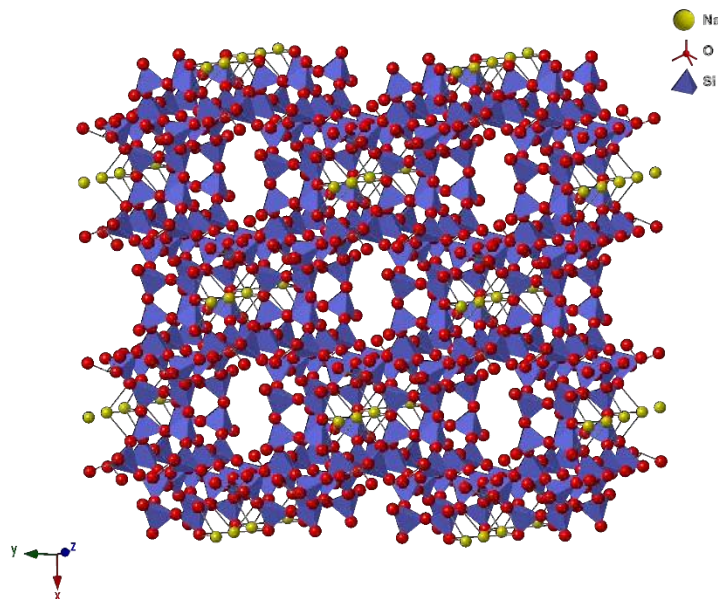
Dari 59 jenis zeolite alam, hanya beberapa yang penting bagi industri (sebagai adsorben) yaitu clinoptilolite, chabazite, dan modernite. Struktur molekul dari clinoptilolite, chabazite, dan modernite dapat dilihat pada Gambar 2.13 – 2.15.



Gambar 2.13. Struktur clinoptilolite



Gambar 2.14. Struktur chabazite



Gambar 2.15. Struktur modernite

2.3.2. Zeolit sintetis

Saat ini lebih dari seratus jenis struktur zeolit yang berbeda dapat diperoleh secara sintetis. zeolit sintetis memiliki struktur dan sifat yang beragam yang sangat tergantung dari metode sintesis dan komposisi bahan baku yang digunakan. Waktu reaksi, suhu, tekanan, dan komposisi kimia dari campuran reaksi sangat berpengaruh pada struktur zeolit yang diperoleh. Pada umumnya zeolit sintetis dibuat dengan metode berikut ini (Krol, 2020):

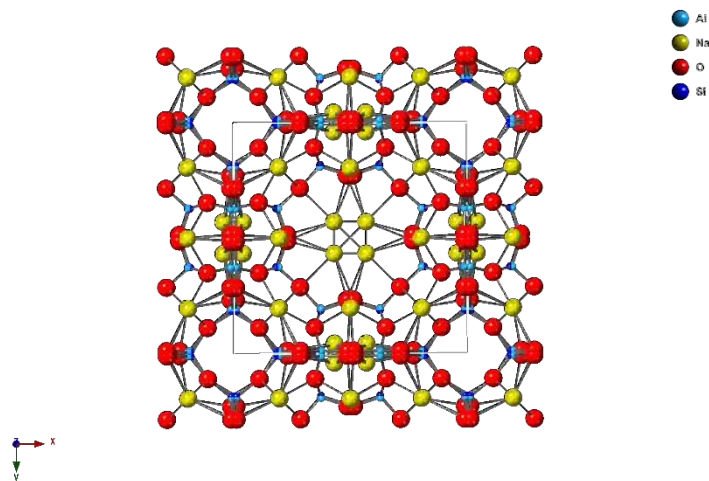
- Hidrotermal sintetis (tekanan atmosfer atau lebih tinggi)
- Metode lelehan garam
- Metode fusi
- Aktivasi basa
- Sintesis dengan bantuan gelombang mikro
- Sintesis dengan metode dialisis
- dan lain-lain.

Karakteristik dan klasifikasi aluminium silikat kompleks, seperti zeolit, cukup sulit karena tidak adanya sistem tata nama kimia yang pasti. Jika penamaan zeolit didasarkan pada IUPAC, penamaan harus didasarkan pada jumlah unsur penyusun. Nomenklatur semacam ini rumit dan membutuhkan pengetahuan tentang komposisi unsur penyusun, yang kadang-kadang sangat

sulit untuk mengetahui komposisi unsur penyusunnya. Oleh karena itu, saat ini, metode penggolongan zeolit sintetis digunakan metode berikut ini:

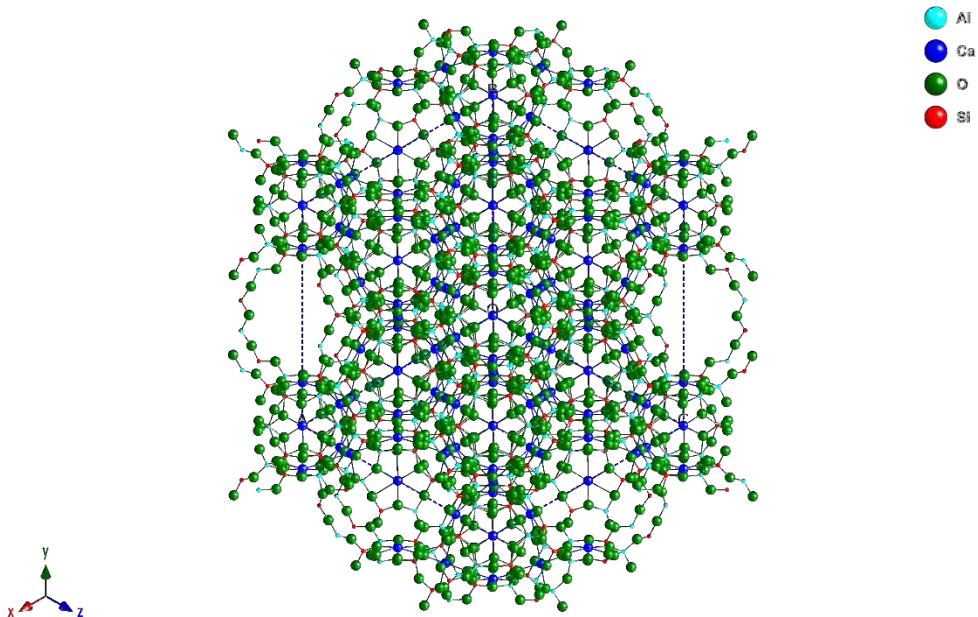
1. Penamaan zeolit sintetis didasarkan oleh huruf-huruf yang dikenalkan oleh peneliti pertama (berdasarkan hak prioritas), misalnya: zeolit A, zeolit K-G, zeolit ZK-5, dll.
2. Simbol-simbol ini digunakan untuk menunjukkan modifikasi zeolit sintesis. Huruf A, misalnya, berarti zeolit sintetis $\text{Na}_{16}(\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (molekul *sieve* tipe 4A), yang diperoleh dari sistem Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 dan H_2O . Rumusnya menunjukkan komposisi zeolit yang khas. Sebutan lainnya termasuk "zeolit tipe A", "zeolit tipe X", dll.
3. Kadang-kadang, zeolit sintetis dinamai dengan nama bahan alami yang sesuai, mis. "Zeolit jenis analitik" atau "zeolit jenis mordenit".
4. Berbagai bentuk kationik, yang diperoleh dari pertukaran ion, mungkin juga memiliki sebutan khusus. Misalnya, bentuk kalsium untuk zeolit A ditetapkan sebagai CaA (atau molekul *sieve* jenis 5A). Namun demikian, tanda hubung antara Ca dan A, yaitu Ca-A, berarti zeolit yang sama sekali berbeda.

Sebagai contoh zeolit sintetis adalah zeolit A dan zeolit X. Zeolit A memiliki dua jenis rongga: kecil (terletak di rongga alfa dan hanya dapat diakses oleh molekul air kecil) dan besar (terletak di rongga beta dan dapat diakses oleh molekul gas seperti argon, oksigen, dan nitrogen). Volume bebas per sel dasar zeolit adalah 926 \AA^3 . Struktur zeolit A dapat dilihat pada Gambar 2.16



Gambar 2.16. Struktur zeolit A

Untuk zeolit X, olume pori zeolit per sel dasar adalah 7908 \AA^3 (didasarkan pada molekul air). Sebagian besar zat yang teradsorpsi, selain air, mengisi rongga besar zeolit (saringan molekuler). Struktur kristal zeolit X dapat dilihat pada Gambar 2.17.



Gambar 2.17. Zeolit tipe X

Beberapa rumus molekul zeolit sintetis dapat dilihat pada Tabel 2.8 berikut ini.

Tabel 2.8. Rumus molekul beberapa zeolit sintetis

Zeolit	Rumus molekul
Zeolit A	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit H	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Zeolit L	$(\text{K}_2\text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit N - A	$(\text{Na}, (\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Zeolit O	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, ((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit P	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2-5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit ZK-4	$0,85\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15 ((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

2.4. Metal-organic framework (MOF)

Kerangka logam-organik (MOF) adalah bahan kristal hibrida organik-anorganik berpori yang terdiri dari susunan reguler ion logam bermuatan positif yang dikelilingi oleh molekul 'penghubung' organik. Ion logam membentuk simpul yang mengikat kedua lengan penghubung untuk membentuk struktur seperti sangkar yang berulang. Karena struktur berlubang ini, MOF memiliki luas permukaan internal yang besar.

MOF menawarkan keragaman struktural yang unik, berbeda dengan bahan berpori lainnya, seperti struktur pori seragam; keseragaman struktural pada tingkat atom; porositas yang dapat diatur; varietas yang luas; dan fleksibilitas dalam topologi jaringan, geometri, dimensi, dan fungsi kimiawi. Hal ini memungkinkan para peneliti berhasil mengontrol topologi kerangka, porositas, dan fungsionalitas dari MOF.

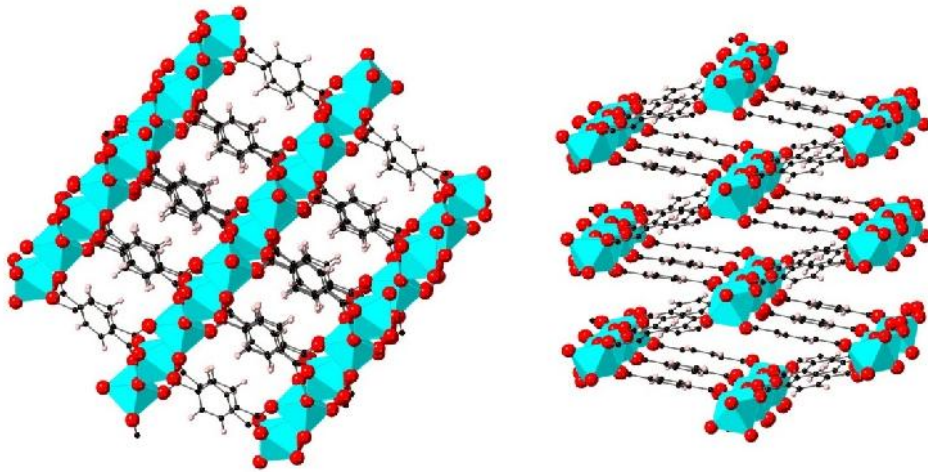
Secara umum, sifat MOF bergantung pada struktur dan komposisi MOF tersebut. Sehingga kemampuan untuk mengontrol struktur dari MOF sangat penting pada saat proses sintesa, karena unjuk kerja MOF sangat ditentukan oleh struktur dan komposisi MOF. Ada empat strategi utama dalam mengatur parameter struktural MOF dan material fungsional turunannya (Liu dkk., 2021):

1. Menyesuaikan pusat logam dan ligan di MOF.
2. Mengendalikan morfologi MOF.
3. Menciptakan hibrida berbasis MOF.
4. Membuat bahan turunan MOF.

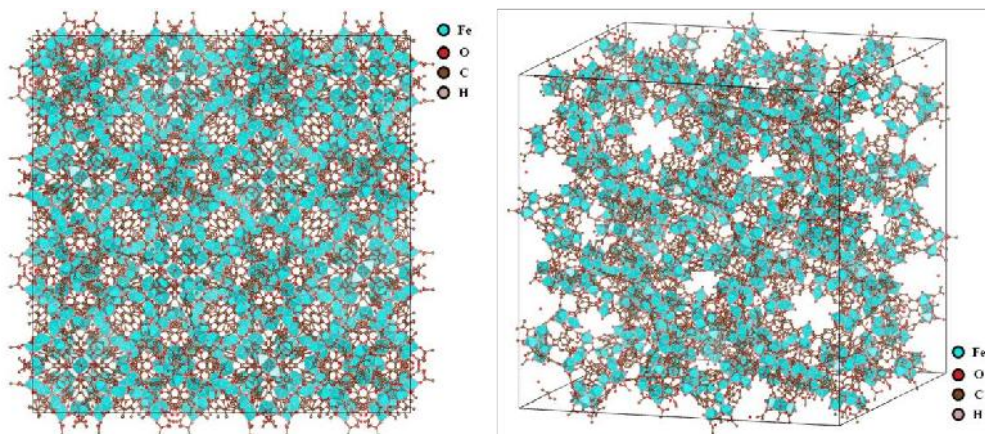
Saat ini lebih dari 90 ribu MOF dan turunannya telah berhasil disintesa dan yang paling sering digunakan untuk adsorpsi fase cair adalah sebagai berikut:

- *Calcium Fumarate MOF* (Singh dkk., 2021)
- Cu-BTC (Abbasi dkk., 2017)
- Fe-BDC (Arora dkk., 2019)
- HKUST-1 (MOF-199) (Ediati dkk., 2021; Mohammadnejad dan Fakhrefatemi, 2021)
- NiCu-BTC (Abd El Salam dan Zaki, 2018)
- Sn (II)-BDC (Ghosh dan Das, 2020)
- *Zeolitic imidazolate frameworks* (ZIF-8) (Ahmad dkk., 2021; Cao dkk., 2021; Dou dkk., 2021; Huo dkk., 2021)
- *Zr-benzene dicarboxylate* (UiO-66) (Embaby dkk., 2018)
- dan lain-lain.

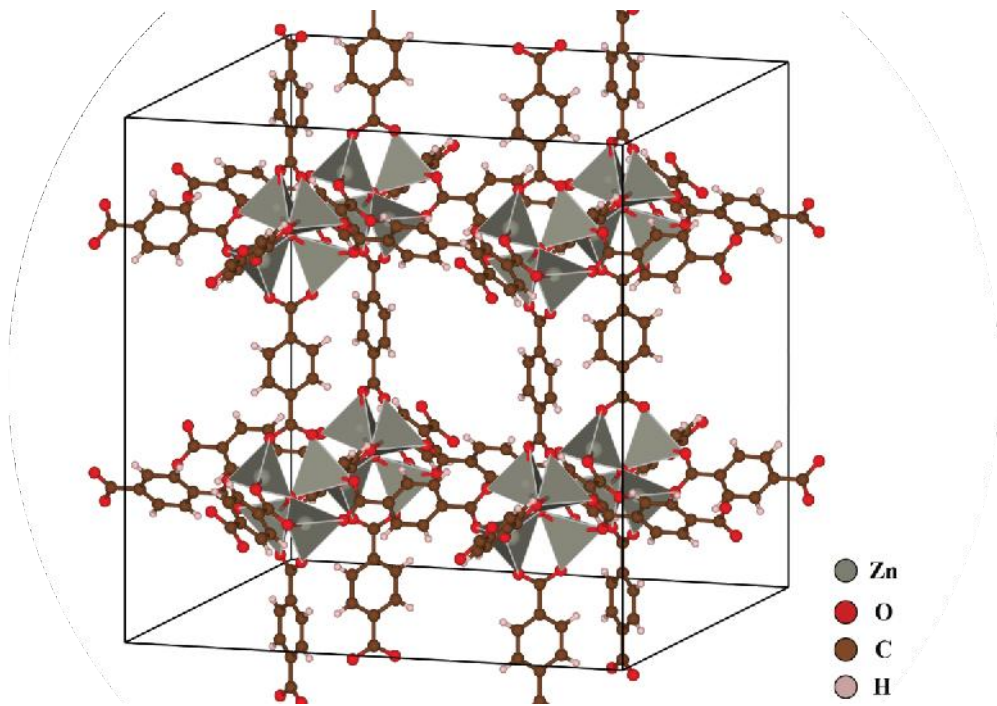
Struktur tiga dimensi (3D) dari beberapa MOF seperti MIL-53(Fe), MIL-100(Fe), IR-MOF-1, dan UiO-66 dapat dilihat pada Gambar 2.18 sampai 2.21 berikut ini.



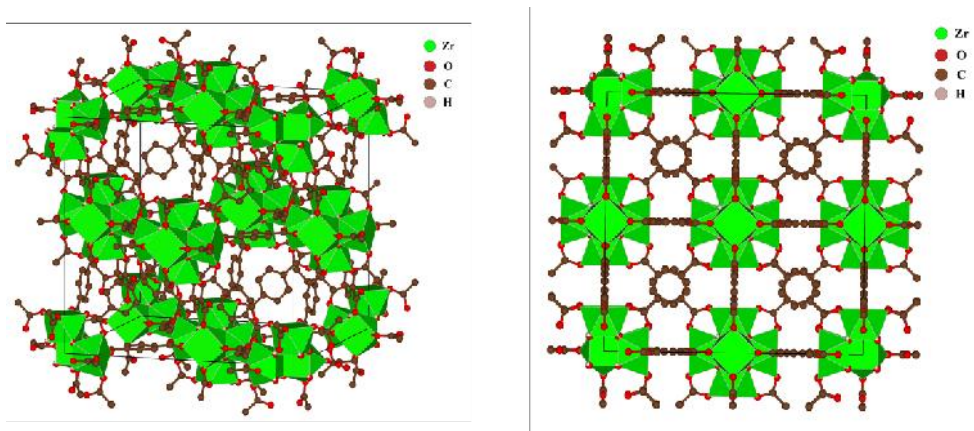
Gambar 2.18. Struktur 3D MIL-53(Fe)



Gambar 2.19. Struktur 3D MIL-100(Fe)



Gambar 2.20. Struktur 3D IRMOF-1



Gambar 2.21. Struktur 3D UiO-66

Kombinasi MOF dengan senyawa lain untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi terhadap berbagai macam senyawa beracun dan berbahaya juga sangat sering dilakukan seperti: grafin oksida/ZIF-8 (Arabkhani dkk., 2021), MIL-53(Fe)/CoFe₂O₄ (Bagherzadeh dkk., 2020),

Fe₃O₄/MIL-101(Cr) (Jarrah dan Farhadi, 2018), Karbon aktif/ HKUST-1 (Azad dkk., 2016), Fe₃O₄/MIL-101 (Jiang dan Li, 2016). Beberapa singkatan yang digunakan untuk penamaan MOF adalah sebagai berikut:

- HKUST: Hong Kong University of Science and Technology
- MIL: Matériaux de l'Institut Lavoisier
- UiO: University of Oslo

2.5. Karbon tiga dimensi

Bahan berbasis grafin 3D adalah adsorben yang menjanjikan untuk aplikasi lingkungan. Saat ini penelitian intensif sedang dilakukan untuk memanfaatkan grafin sebagai adsorben untuk penyerapan berbagai macam senyawa pencemar. Grafin murni adalah kristal karbon 2D dengan struktur kisi seperti sarang lebah dengan elektron π - π bebas, yang memberikan kontribusi pada pemisahan polutan melalui interaksi π - π dan efek hidrofobik. Tetapi, sifat hidrofobik dari struktur terkonjugasi- π menghambat penyerapan suatu polutan dari suatu larutan. Penerapan grafin 2D dalam perbaikan lingkungan juga dibatasi oleh sulitnya proses regenerasi grafin setelah digunakan karena terjadi proses aglomerasi lembaran graphene yang bersifat permanen. Oleh karena itu, sintesis material grafin 3D merupakan jalan keluar untuk mengatasi masalah tersebut (Lin dkk., 2021).

Konstruksi struktur 3D grafin, seperti dalam bentuk spons, aerogel, dan busa, tidak hanya mempertahankan sifat intrinsik grafin tetapi juga memberi jaminan grafin yang telah digunakan dapat dimanfaatkan kembali untuk proses yang sama secara realistis (Sun dkk., 2020b). Luas permukaan spesifik merupakan faktor penting untuk menentukan kapasitas adsorpsi suatu adsorben. Namun, area spesifik dari adsorben 3D grafin biasanya di bawah 1000 m²/g. Karena luas permukaan yang tidak terlalu besar, aktivasi dengan KOH, H₃PO₄, ZnCl₂, CO₂ dan uap air sering dilakukan untuk mengembangkan struktur mikro dan mesopori dari karbon.

Dalam banyak kasus, aktivasi dengan KOH untuk grafin sangat direkomendasikan karena kemampuan pembentukan mikropori yang luar biasa (hingga 3000 m²/g), diikuti oleh aktivasi ZnCl₂ dan aktivasi H₃PO₄. Aktivasi CO₂ dan uap juga menjanjikan untuk meningkatkan luas permukaan spesifik karena proses operasinya yang ramah lingkungan dan sederhana. Untuk lebih meningkatkan selektivitas dan kemampuan adsorpsi, fungsionalisasi permukaan grafin tetap harus dilakukan. Fungsionalisasi permukaan grafin yang telah diaktifkan dilakukan melalui (Lin dkk., 2021):

- Fungsionalisasi kovalen
- Fungsionalisasi non-kovalen
- Fungsionalisasi permukaan dengan polimer
- Fungsionalisasi permukaan dengan logam
- Fungsionalisasi permukaan dengan oksida logam

Disamping melalui fungsionalisasi permukaan, untuk meningkatkan effektivitas penyerapan 3D grafin juga dilakukan melalui pengabungan dengan material lain menjadi suatu komposit (Fan dkk., 2015; Huang dkk., 2020; Jiao dkk., 2016; Kabiri dkk., 2015; Lai dkk., 2020; Liu, dkk., 2016; Liu dan Qiu, 2020; Tan dkk., 2018; Zhang dkk., 2018).

2.6. Penyerap non konvensional

Proses adsorpsi merupakan langkah mendasar dan penting dalam pengolahan air dan air limbah. Proses adsorpsi sangat mudah dan relatif murah, tetapi dapat memenuhi persyaratan standar yang tinggi untuk limbah cair. Proses ini telah terbukti efektif untuk menghilangkan berbagai macam polutan berbahaya, bahkan dalam konsentrasi yang sangat kecil sekalipun. Keberhasilan proses adsorpsi sangat tergantung pada jenis adsorben yang digunakan. Saat ini, adsorben industri utama untuk pemurnian air dan pengolahan air limbah adalah karbon aktif. Karbon aktif telah terbukti sebagai adsorben yang sangat efektif, secara konsisten menghasilkan efisiensi pemisahan yang tinggi dan memiliki stabilitas yang tinggi dalam proses regenerasi. Namun, masalah utama yang terkait dengan karbon aktif sebagai adsorben untuk pengolahan air limbah adalah harga. Karbon aktif komersial mahal harganya. Oleh karena itu, penggunaan adsorben ini untuk tujuan pengolahan air limbah dianggap sebagai proses yang tidak ekonomis. Oleh karena itu, perlu dicari material berbiaya rendah sebagai adsorben alternatif untuk proses pengolahan air limbah.

Berbagai macam bahan penyerap non-konvensional telah dipelajari sebagai adsorben alternatif untuk menghilangkan berbagai zat berbahaya dari larutan. Adsorben non-konvensional ini termasuk limbah pertanian dengan berbagai bentuk modifikasinya, ganggang, mikro alga, dan lain-lain. Beberapa dari adsorben non-konvensional tersebut telah terbukti sebagai adsorben potensial dalam aplikasi skala laboratorium. Namun, cukup banyak kekurangan yang dijumpai jika diterapkan pada skala industri, terutama untuk adsorben dari limbah pertanian. Hingga saat ini, pemanfaatan adsorben non konvensional untuk pengolahan air limbah industri masih jauh dari kenyataan.

Beberapa persyaratan utama yang harus dipenuhi oleh adsorben non konvensional untuk dapat digunakan pada skala komersial:

- Mempunyai kapasitas penyerapan yang sebanding atau lebih tinggi dari penyerap konvensional.
- Tersedia dalam jumlah besar dan kapasitas penyerapannya harus stabil.
- Tidak mempunyai nilai ekonomi.
- Dapat dengan mudah diregenerasi tanpa mengalami penurunan kemampuan adsorpsi secara signifikan.
- Ramah lingkungan.

Beberapa penelitian terbaru yang menggunakan penyerap non konvensional dapat dilihat pada Tabel 2.9.

Nama	Jenis	polutan	referensi
<i>Aspergillus niger</i>	Jamur	Cr (VI)	Ren dkk., 2021
<i>Bacillus cereus</i>	Bakteri	Pb (II)	Sharma dan Shukla, 2021
Biji alpukat	Limbah biomassa	Trypan blue	El-Idreesy dkk., 2021
<i>Chlorella vulgaris</i>	Mikro alga	Cd (II)	Soto-Ramírez dkk., 2021
<i>Dunaliella sp.</i>	Mikro alga	Zn (II)	Elleuch dkk., 2021
<i>Fucus vesiculosus</i>	Ganggang coklat	Metil biru dan eriochrome black T	Lebron dkk., 2021
<i>Geliedella acerosa</i>	Rumput laut merah	Pb (II), Ni (II), Zn (II)	Vijayaraghavan dkk., 2021
Kulit jeruk	Limbah lignoselulosa	Reactive Red	Alwared dkk., 2021
Kulit lemon	Limbah lignoselulosa	Ni (II) dan Cd (II)	Villen-Guzman dkk., 2021
<i>Mucor plumbeus</i>	Jamur	Metil violet	Akar dkk., 2021
<i>Pseudomonas alcaliphila</i>	Bakteri	Cr (VI)	Saber dkk., 2021
<i>Rhodopseudomonas sp. strain 51ATA</i>	Bakteri	Astrazon red	Abdullah dkk., 2021
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Jamur	Hg (II)	Massoud dkk., 2021

Serbuk gergaji	Limbah	Kristal	Grassi dkk., 2021
<i>Cordia trichotoma</i>	lignoselulosa	violet	
<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	Bakteri	Cr (VI)	An dkk., 2021
<i>Weissella viridescens</i> ZY-6	Bakteri	Cd (II)	Li dkk., 2021

Bab 3

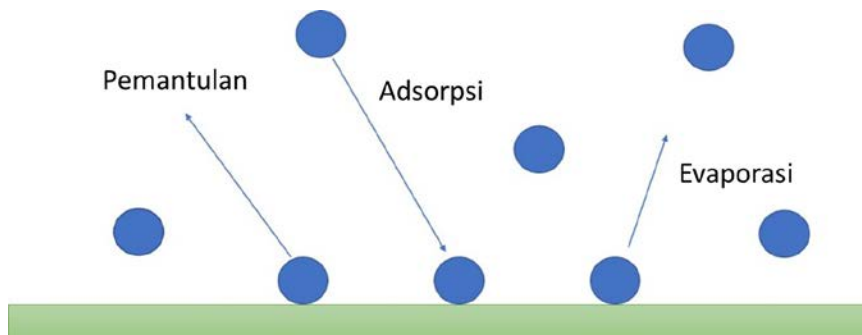
Kesetimbangan Adsorpsi

3.1. Pendahuluan

Analisis dan desain yang tepat dari proses adsorpsi membutuhkan kesetimbangan adsorpsi yang relevan sebagai salah satu informasi penting. Dalam kesetimbangan, hubungan tertentu berlaku antara konsentrasi zat terlarut dalam larutan dan pada keadaan teradsorpsi dalam suatu adsorben. Hubungan antara konsentrasi kesetimbangan dan jumlah zat yang terserap dalam padatan dalam suatu adsorpsi adalah fungsi dari suhu. Oleh karena itu, hubungan kesetimbangan adsorpsi pada suhu tertentu disebut sebagai isoterm adsorpsi. Beberapa isoterm adsorpsi yang awalnya digunakan untuk adsorpsi fasa gas dapat digunakan untuk menghubungkan kesetimbangan adsorpsi pada fasa cair.

3.2. Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir

Isoterm adsorpsi Langmuir adalah salah satu persamaan isotherm yang paling banyak digunakan untuk menggambarkan kondisi kesetimbangan pada adsorpsi fase cair. Persamaan isoterm Langmuir ini sangat populer digunakan karena bentuknya yang sederhana. Langmuir (1918) adalah orang pertama yang mengusulkan teori adsorpsi yang koheren ke permukaan datar berdasarkan sudut pandang kinetik. Pada teori ini tumbukan atom atau molekul pada plat datar dan penguapan molekul dari plat datar berlangsung secara terus menerus sehingga laju akumulasi sama dengan nol (Gambar 3.1).



Gambar 3.1. Skema penyerapan pada permukaan padat menurut Langmuir (Do, 1998)

Tiga asumsi dasar yang digunakan oleh Langmuir untuk mengembangkan persamaan isoterm adsorpsi adalah sebagai berikut (Do, 1998):

1. Permukaan padatan adalah homogen dengan energi adsorpsi konstan di semua situs aktif.
2. Adsorpsi di permukaan terlokalisasi, yaitu atom atau molekul yang teradsorpsi diadsorpsi di lokasi tertentu yang terlokalisasi.
3. Setiap situs adsorpsi yang aktif hanya dapat mengakomodasi satu molekul atau satu atom.

Berdasarkan asumsi-asumsi diatas dan sedikit modifikasi untuk penerapan pada proses adsorpsi fase cair, persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat dituliskan sebagai berikut:

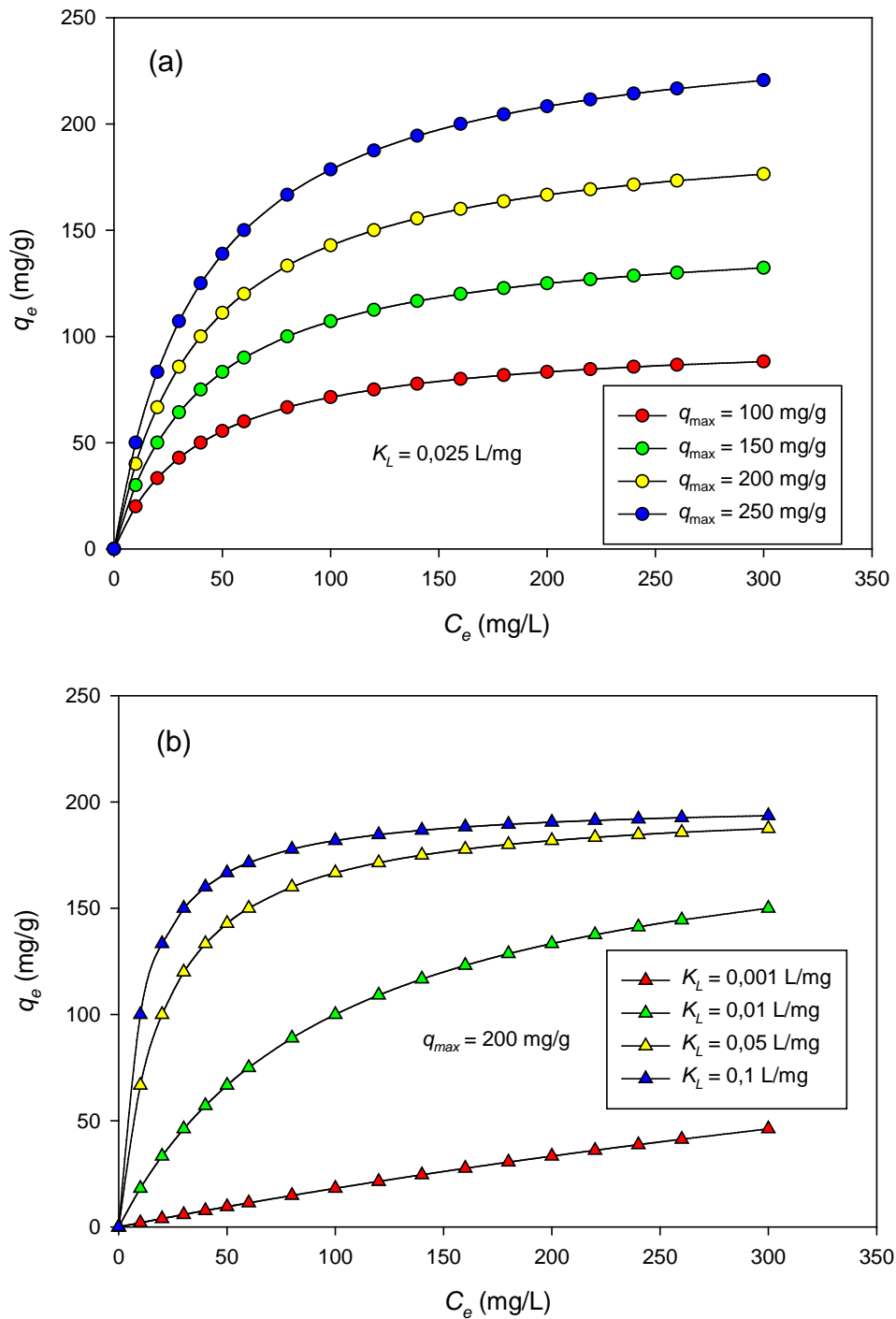
$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3-1)$$

Parameter q_{\max} adalah kapasitas adsorpsi (mg/g) suatu adsorben terhadap suatu adsorbat tertentu. Parameter K_L (L/mg) adalah konstanta afinitas atau sering juga disebut konstanta Langmuir. Parameter K_L ini menyatakan seberapa kuat molekul adsorbat tertarik ke permukaan adsorben. Konsentrasi adsorbat dalam larutan pada keadaan setimbang dilambangkan dengan C_e (mg/L) dan jumlah adsorbat yang terserap adsorben pada kondisi kesetimbangan dinyatakan dengan simbol q_e (mg/g).

Secara teoritis, perilaku persamaan Langmuir dapat digambarkan pada Gambar 3.2. Gambar 3.2 (a) menampilkan plot teoritis persamaan Langmuir pada berbagai macam variasi parameter q_{\max} pada harga K_L 0,025 L/mg. Gambar 3.2 (b) menampilkan plot teoritis persamaan Langmuir pada berbagai macam variasi parameter K_L pada harga q_{\max} 200 mg/g. Semakin besar harga q_{\max} maka semakin besar jumlah adsorbat yang dapat terserap oleh adsorben (Gambar 3.2 (a)). Jika harga konstanta afinitas (K_L) meningkat, permukaan adsorben lebih tertutupi oleh molekul-molekul adsorben sebagai akibat meningkatnya daya tarik molekul adsorbat ke permukaan adsorben (Gambar 3.2 (b)). Pada harga K_L yang sangat rendah, molekul adsorbat akan sulit terserap pada permukaan adsorben, dan kurva isoterm mendekati linear.

Salah satu keuntungan dari penggunaan persamaan Langmuir ini adalah persamaan ini mempunyai bentuk hukum Henry pada konsentrasi yang sangat rendah dan mempunyai bentuk kapasitas saturasi pada konsentrasi kesetimbangan yang sangat tinggi. Pada konsentrasi yang sangat rendah harga

$K_L C_e \ll 1$, sehingga $1 + K_L C_e \sim 1$, maka persamaan (3-1) akan tereduksi menjadi $q_e = q_{\max} K_L C_e = H \cdot C_e$ (isoterm hukum Henry).



Gambar 3.2. Plot teoritis persamaan isoterm adsorpsi Langmuir

Pada kondisi ini, jumlah adsorbat yang terserap oleh adsorben akan meningkat secara linear dengan meningkatnya konsentrasi kesetimbangan C_e , dan fenomena ini sesuai dengan kondisi atau batasan yang diminta oleh termodinamika statistic. Pada konsentrasi kesetimbangan yang tinggi ($K_L C_e \gg 1$), harga $1 + K_L C_e \sim K_L C_e$ sehingga persamaan (3-1) berubah menjadi $q_e = q_{\max}$. Pada kondisi ini jumlah adsorbat yang terserap mencapai kapasitas saturasi, semua situs aktif dari adsorben tertutupi oleh molekul-molekul adsorbat, dan fenomena ini disebut sebagai monolayer coverage ($q_e/q_{\max} = \theta = 1$).

Meskipun perkembangan komputer semakin maju, dan penyelesaian persamaan-persamaan non-linier dapat diselesaikan secara mudah dan cepat dengan bantuan berbagai macam aplikasi program komputer, namun, banyak peneliti yang masih menggunakan bentuk linier dari persamaan Langmuir untuk memperoleh nilai parameter q_{\max} dan K_L (Chen dan Pan, 2021; Egbosiuba dkk., 2021; Naushad dkk., 2021; Pavithra dkk., 2021; Singh dkk., 2021; Ullah dkk., 2021). Beberapa bentuk linier persamaan isotherm adsorpsi Langmuir adalah sebagai berikut:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (3-2)$$

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_{\max}} \right) C_e + \frac{1}{q_{\max}} \quad (3-3)$$

$$q_e = q_{\max} - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e} \quad (3-4)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{\max} - K_L q_e \quad (3-5)$$

Ciri-ciri esensial persamaan isotherm Langmuir direpresentasikan melalui konstanta tak berdimensi yang disebut parameter kesetimbangan, R_L , yang dapat diekspresikan dengan persamaan berikut

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3-6)$$

dimana C_o adalah konsentrasi zat terlarut awal dalam fase cair. Klasifikasi parameter R_L sebagai sifat adsorpsi adalah sebagai berikut: *favorable* - isotherm cembung ($0 < R_L < 1$), isotherm cekung, *non-favorable* ($R_L > 1$), linier ($R_L = 1$) atau sangat *favorable* / non-reversibel ($R_L = 0$). Pada kondisi nyata, jika data-

data percobaan kesetimbangan adsorpsi dapat diwakili oleh persamaan Langmuir, harga K_L selalu > 0 (positif) dan harga R_L selalu di antara 0 dan 1, sehingga persamaan (3-6) sebetulnya tidak berguna.

Beberapa studi terbaru yang menggunakan persamaan Langmuir untuk mewakili data-data kesetimbangan adsorpsi dapat dilihat pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1. Penerapan persamaan Langmuir pada berbagai sistem adsorpsi

Sistem	Persamaan Langmuir	Referensi
<i>Aspergillus niger</i> dan <i>Aspergillus flavus</i> – Cu(II) dan <i>reactive green 6</i>	Memenuhi	Saravanan dkk., 2021(a)
Cu ₂ O nanopartikel – Cr(VI), rodamin B, metil merah	Memenuhi	Kangralkar dkk., 2021
Grafin dan zirkonia – arsen organik	Memenuhi	Zou dkk., 2021
Karbon aerogel dari kertas bekas – 2-klorofenol	Memenuhi	Pham dkk., 2021
Kitosan terfungsionalisasi - palladium, platina, dan ruthenium	Tidak memenuhi	Grad dkk., 2021
Komposit magnetic zeolitic imidazolate frameworks - arsen	Memenuhi	Huo dkk., 2021b
LDH/MOF – Cd(II) dan Pb(II)	Memenuhi	Soltani dkk., 2021a
<i>Multi-wall carbon nanotubes</i> (MWCNTs) termodifikasi – logam berat Cr(VI), Ni(II), Fe(II) dan Cd(II)	Memenuhi	Egbosiuba dkk., 2021
Serat silica termodifikasi – zat warna <i>acid fuchsine</i> dan <i>acid orange II</i>	Memenuhi	Soltani dkk., 2021b
ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework-8) – Congo merah	Memenuhi	Cao dkk., 2021

3.3. Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich

Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich adalah persamaan empiris yang banyak digunakan untuk mewakili isoterm adsorpsi dari berbagai macam sistem adsorpsi pada fase cair. Secara matematis persamaan isoterm Freundlich dapat dituliskan sebagai berikut:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3-7)$$

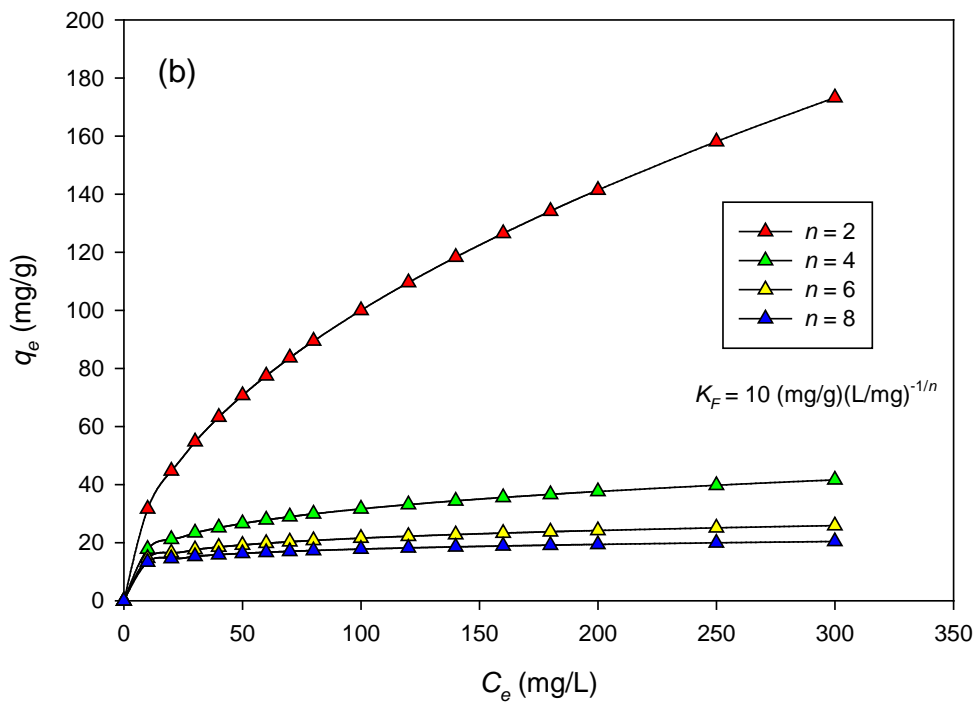
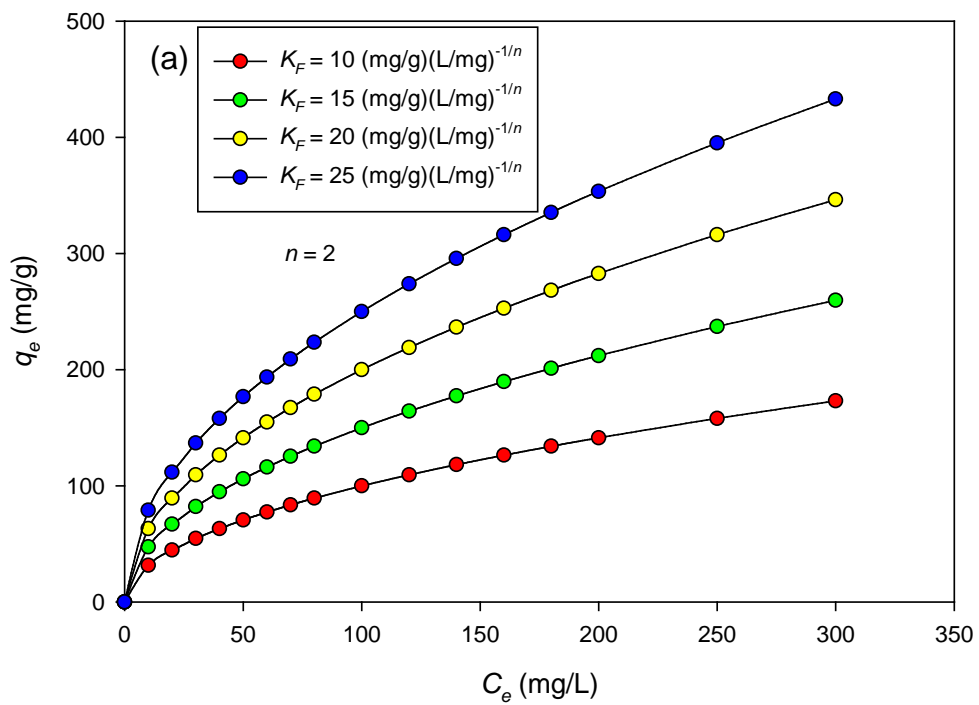
K_F adalah parameter persamaan Freundlich yang mewakili kapasitas adsorpsi. Sedangkan parameter n adalah parameter yang mewakili keheterogenan suatu sistem adsorpsi. Semakin heterogen suatu sistem, semakin besar harga parameter n .

Plot teoritis yang menggambarkan persamaan isoterm Freundlich dapat dilihat pada Gambar 3.3. Persamaan Freundlich ini tidak dapat menggambarkan isoterm adsorpsi dengan baik pada konsentrasi larutan yang rendah seperti terlihat pada Gambar 3.3. Hal ini dikarenakan persamaan Freundlich tidak mempunyai bentuk hukum Henry. Kelemahan yang lain dari persamaan Freundlich ini adalah tidak adanya kapasitas saturasi, jumlah adsorbat yang terserap akan selalu meningkat dengan meningkatnya konsentrasi kesetimbangan (Gambar 3.3), titik jenuh adsorben tidak akan pernah tercapai. Hal ini bertentangan dengan kondisi adsorpsi yang sesungguhnya. Karena tidak adanya bentuk persamaan Henry pada konsentrasi yang rendah dan kapasitas saturasi pada konsentrasi tinggi, persamaan Freundlich ini hanya berlaku untuk rentang konsentrasi yang tidak terlalu luas.

Seperti persamaan Langmuir, bentuk linear (persamaan 3-8) persamaan Freundlich masih sangat sering digunakan untuk menentukan parameter K_F dan n dari data-data percobaan adsorpsi (Chen dan Pan, 2021; Egbosiuba dkk., 2021; Naushad dkk., 2021; Pavithra dkk., 2021; Singh dkk., 2021; Ullah dkk., 2021).

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (3-8)$$

Persamaan Freundlich sangat populer digunakan untuk menggambarkan isoterm adsorpsi berbagai macam polutan pada berbagai macam adsorben (Tabel 3.2).



Gambar 3.3. Plot teoritis persamaan isoterm adsorpsi Freundlich

Tabel 3.2. Penerapan persamaan Freundlich pada berbagai sistem adsorpsi

Sistem	Persamaan Freundlich	Referensi
Aerogel gellan gum/grafin oksida – metilen biru	Memenuhi	Cai dkk., 2021
Ag@ZIF-67 – metil oranye dan minosiklin	Memenuhi	Saghir dan Xiao, 2021
Biochar ampas tebu - sulfamethoxazole	Memenuhi	Prasannamedha dkk., 2021
Grafit oksida – titanium dioksida - tetrasiklin	Memenuhi	Wang dkk., 2021b
Komposit hidrogel Kitosan/kulit jeruk – Cr(VI) dan Cu(II)	Memenuhi	Pavithra dkk., 2021
Maghnite - benzodiazepine	Memenuhi	Laouameur dkk., 2021
Nano-komposit – Cu(II)	Memenuhi	Danesh dkk., 2021
<i>Ulva prolifera</i> biochar - ofloxacin	Memenuhi	Yang dkk., 2021
ZnAl/biochar – asetaminofen, ketoprofen dan ibuprofen	Memenuhi	Moreno-Pérez dkk., 2021
ZnBDC/CSC – metil oranye	Memenuhi	Niu dkk., 2021

3.4. Persamaan isoterm adsorpsi Dubinin Radushkevich

Salah satu persamaan isoterm yang paling banyak digunakan dalam karakterisasi struktur pori dan deskripsi proses pengisian mikropori pada adsorben mikropori adalah persamaan Dubinin-Radushkevich (DR). Persamaan DR memiliki bentuk umum seragam yang berlaku untuk sebagian besar adsorbat (Ismadji dan Bhatia, 2001) dan dinyatakan dalam persamaan matematika berikut ini:

$$q_e = q_{\max} \exp \left(- \left(\frac{RT \ln(C_e / C_s)}{\beta E_o} \right)^2 \right) \quad (3-9)$$

Parameter q_{\max} adalah kapasitas adsorpsi (mg/g), parameter β dan E_o (Joule/mol) masing-masing menyatakan koefisien afinitas dan karakteristik energi. Simbol R , T , C_e , dan C_s masing-masing menyatakan tetapan gas ideal (Joule/mol K), suhu (K), konsentrasi kesetimbangan (mg/L), dan kelarutan adsorbat dalam pelarut (mg/L). Harga parameter β tidak tergantung suhu dan porositas adsorben. Uap benzene biasanya digunakan sebagai standar ($\beta = 1$). Nilai parameter β untuk beberapa senyawa lain dapat dilihat pada Tabel 3.3.

Tabel 3.3. Nilai parameter koefisien afinitas β untuk beberapa senyawa (Bansal dan Goyal, 2005)

Senyawa	β	Senyawa	β	Senyawa	β
Amonia	0,28	Etil klorida	0,76	<i>n</i> -butana	0,90
Asam asetat	0,97	Etil eter	1,09	<i>n</i> -heksana	1,35
Aseton	0,88	Metanol	0,40	<i>n</i> -heptana	1,59
Benzen	1,00	Metil bromida	0,57	<i>n</i> -pentana	1,12
Dikloro metana	0,66	Metil klorida	0,56	sikloheksana	1,04
Etanol	0,61	Kloroform	0,86	toluen	1,25

Koefisien afinitas β dipengaruhi oleh sifat-sifat adsorbat seperti ukuran dan bentuk adsorbat, titik didih, dan sifat-sifat kimia lainnya. Nilai koefisien afinitas dapat dikorelasikan dengan sifat fisik molekul seperti *molecular parachor*, volume cairan molar, dan polarisasi molar (Ismadji dan Bhatia, 2001). Berdasarkan data polarisasi molar dari Wood (1992), Ismadji dan Bhatia (2001) mengembangkan suatu persamaan linear untuk menghitung koefisien afinitas β beberapa senyawa ester

$$\beta = 0,1302 + 0,0353 P_e \quad (3-10)$$

P_e adalah polarisasi molar yang dapat dihitung dari persamaan berikut ini:

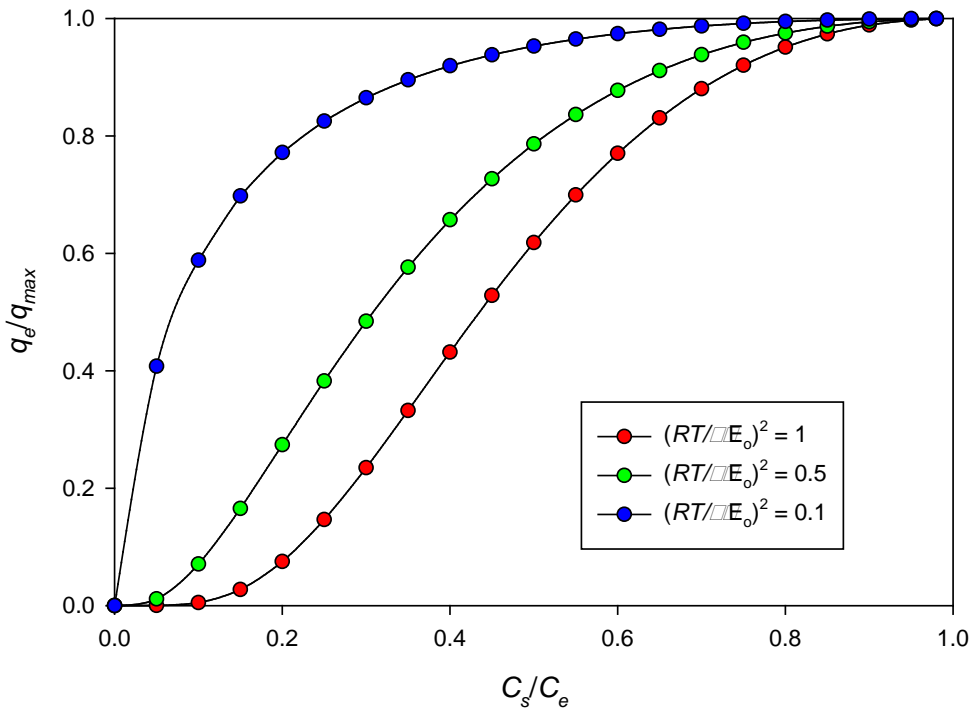
$$P_e = \left[\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right] \frac{M}{\rho} \quad (3-11)$$

M adalah berat molekul senyawa, ρ adalah densitas zat cair, dan n_D adalah indeks refraktif.

Studi teoritis tentang potensi adsorpsi antara molekul tunggal dan pori-pori model telah menunjukkan bahwa energi karakteristik, E_o , adalah fungsi dari struktur mikropori karbon aktif, dan secara empiris terkait dengan dimensi pori dan dapat dinyatakan oleh persamaan berikut ini

$$E_o = k/H \quad (3-12)$$

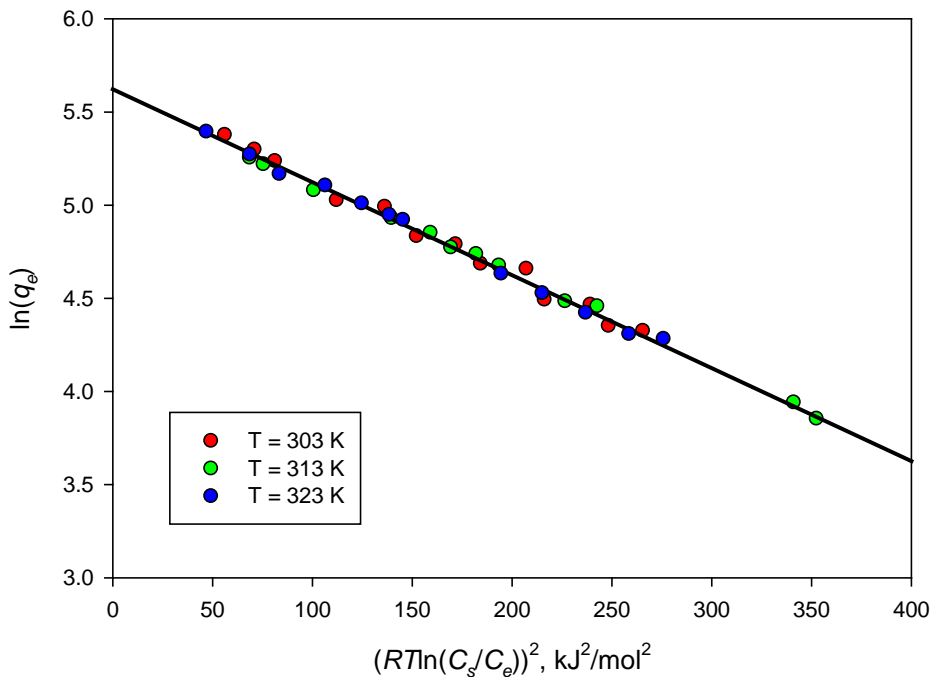
k adalah karakteristik koefisien (≈ 24 kJ/nm.mol) dan H adalah lebar celah pori. Plot teoritis persamaan DR dapat dilihat pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4. Plot teoritis persamaan DR sebagai fungsi βE_o

Gambar 3.4 jelas menunjukkan bahwa energi karakteristik memainkan peran penting, dengan meningkatnya energi karakteristik, adsorbat yang terserap pada permukaan adsorben menjadi lebih tinggi karena interaksi yang lebih kuat

antara molekul adsorbat dan permukaan adsorben. Dapat atau tidaknya persamaan DR mewakili data hasil percobaan dapat diketahui melalui kurva karakteristik. Kurva karakteristik ($\ln q_e$ vs A^2 dimana $A = RT \ln (C_s/C_e)$) ini merupakan plot dari semua data percobaan pada berbagai suhu, jika persamaan DR dapat merepresentasikan data percobaan maka plot semua data yang ada akan berada di sekitar garis lurus seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.5.



Gambar 3.5. Kurva karateristik dari persamaan DR

Penerapan persamaan DR untuk adsorpsi fase cair lebih jarang dilakukan karena kompleksitas yang terkait dengan faktor lain seperti pH dan kesetimbangan ionik yang melekat dalam sistem tersebut. Selain itu, interaksi pelarut-zat terlarut sering membuat larutan menjadi non-ideal. Karena persamaan DR dikembangkan untuk adsorben yang mempunyai karakteristik mikropori seperti karbon aktif, penggunaan persamaan ini untuk mewakili isoterm adsorpsi sistem lain sering memberikan hasil yang kurang memuaskan (Tatarchuk dkk., 2021; Villen-Guzman dkk., 2021; Yilmaz dan Sahan, 2021).

3.5. Persamaan Temkin

Persamaan isoterm adsorpsi Temkin dikembangkan untuk adsorpsi kimia (adsorpsi gas hidrogen pada permukaan elektroda platina dalam larutan

asam). Model Temkin mengasumsikan bahwa adsorpsi adalah proses *multi-layer* (Temkin dan Pyzhev, 1940). Persamaan Temkin mempunyai bentuk matematika sebagai berikut:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (3-13)$$

Dimana A_T (L/mg) dan b_T (J/mol) adalah konstanta Temkin. Persamaan Temkin ini mirip persamaan Freundlich, tidak mempunyai hukum Henry untuk konsentrasi rendah dan kapasitas saturasi untuk konsentrasi tinggi. Nilai konsentrasi adsorbat yang sangat tinggi dan rendah dalam fasa cair diabaikan oleh persamaan Temkin. Persamaan Temkin ini juga banyak digunakan untuk menggambarkan isoterm adsorpsi pada fase cair (Fang dkk., 2021; Ghosh dkk., 2021a; Maamoun dkk., 2021; Nasrullah dkk., 2021; Renita dkk., 2021; Singh dkk., 2021; Yadav dkk., 2021). Pada sebagian besar adsorpsi senyawa berbahaya pada banyak adsorben, isoterm Temkin tidak mampu merepresentasikan data kesetimbangan adsorpsi. Hal ini disebabkan karena isoterm Temkin adalah model empiris dan tidak memiliki basis fundamental.

3.6. Brunauer-Emmet-Teller (BET)

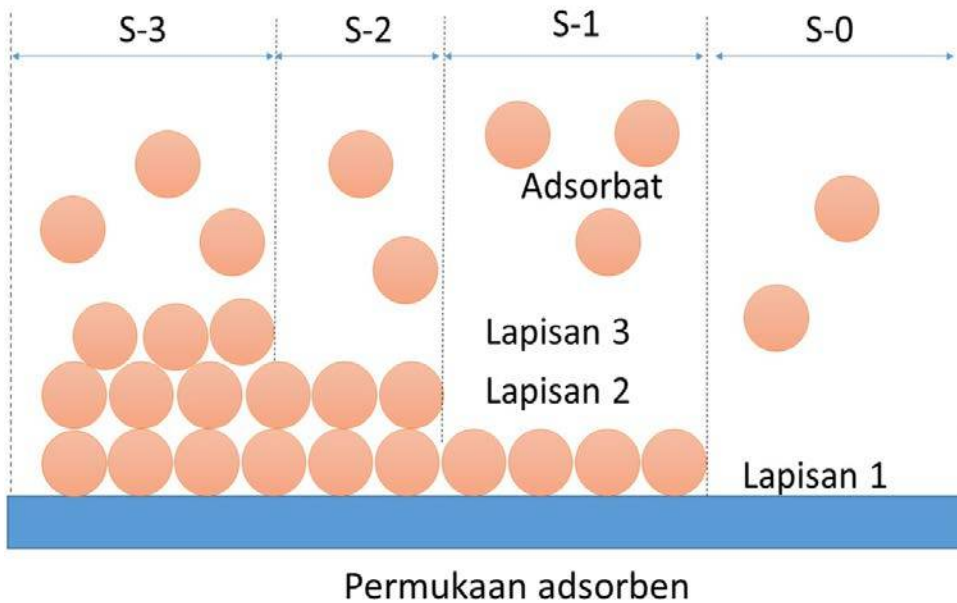
Asumsi dasar teori BET adalah bahwa isoterm Langmuir dapat diterapkan pada setiap lapisan adsorpsi. Teori tersebut menyatakan bahwa lapisan pertama molekul yang teradsorpsi bertindak sebagai dasar untuk adsorpsi molekul pada lapisan kedua, yang pada gilirannya juga akan bertindak sebagai dasar untuk lapisan ketiga, dan seterusnya, sehingga konsep lokalisasi dipertahankan di semua lapisan (Gambar 3.6). Lebih lanjut, gaya interaksi antara molekul yang teradsorpsi juga diabaikan, seperti pada pengembangan persamaan Langmuir. Secara umum, konsep teori BET merupakan pengembangan dari Langmuir.

Pada teori BET ini laju adsorpsi pada setiap lapisan sama dengan laju desorpsi dari lapisan itu. Dengan menggunakan pendekatan serupa, laju penguapan dari $(n + 1)$ lapisan harus sama dengan laju adsorpsi ke lapisan n . Volume zat terlarut yang teradsorpsi pada permukaan datar yang ditutupi oleh satu lapisan molekul adalah fraksi yang ditempati oleh satu lapisan molekul dikalikan dengan cakupan lapisan tunggal. Karena teori yang diajukan

memungkinkan adanya lapisan tak hingga di atas permukaan datar, jumlah yang teradsorpsi harus tak terhingga bila konsentrasi zat terlarut sama dengan kelarutan zat terlarut. Berdasarkan konsep tersebut persamaan BET untuk fase cair dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{BC_e}{(C_s^* - C_e) \left(1 + (B-1) \left(C_e / C_s^* \right) \right)} \quad (3-14)$$

Parameter B dan C_s^* masing-masing menyatakan energi adsorpsi dan konsentrasi jenuh dari adsorbat.



Gambar 3.6. Mekanisme adsorpsi berdasarkan model BET

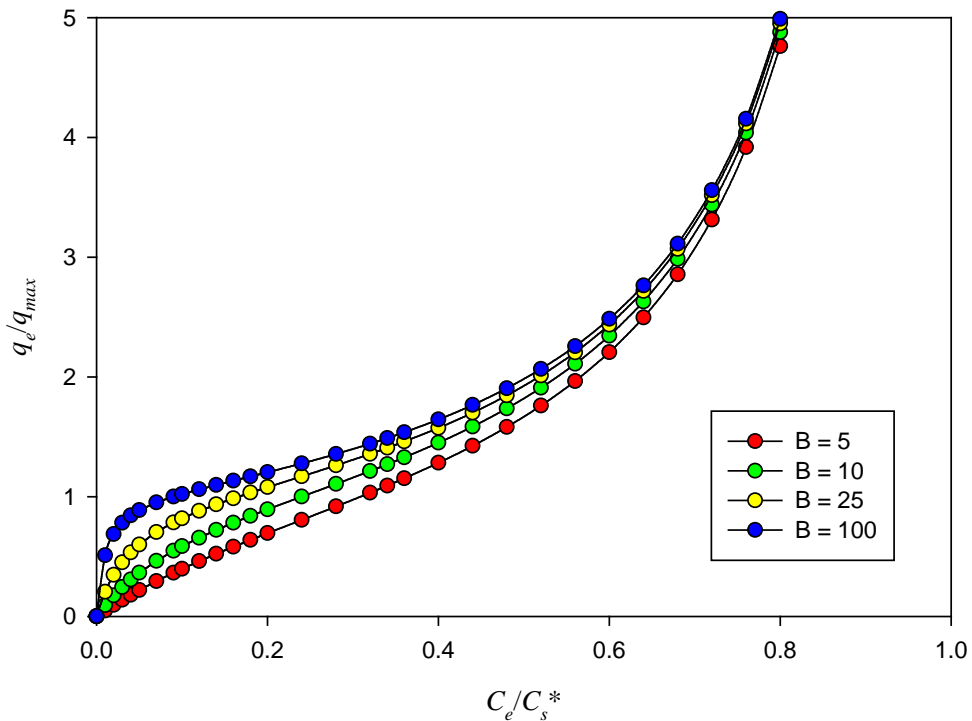
Gambar 3.7 menunjukkan plot persamaan BET, q_e/q_{\max} versus konsentrasi tereduksi (C_e / C_s^*) pada berbagai variasi parameter B . Gambar 3.7 dengan jelas menunjukkan bahwa bentuk multilayer dari plot BET dicapai pada nilai B yang tinggi dan konveksitas isoterm meningkat menuju konsentrasi zat terlarut yang rendah. Jika B dan (C_e/C_s^*) sangat tinggi, persamaan BET dapat disederhanakan dalam bentuk berikut ini:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{1}{1 - C_e / C_s^*} \quad (3-15)$$

Parameter B berhubungan dengan energi adsorpsi (Do, 1998) dan dapat didefinisikan sebagai

$$B = \exp\left(\frac{E_A - E_L}{RT}\right) \quad (3-16)$$

Dimana E_A adalah kalor adsorpsi di lapisan pertama dan E_L adalah kalor likuifaksi di lapisan berikutnya. Kalor adsorpsi pada lapisan pertama lebih besar dari kalor likuifaksi (Do, 1998), oleh karena itu nilai parameter B biasanya sangat besar.



Gambar 3.7. Plot teoritis persamaan BET untuk fase cair

Persamaan BET sangat berguna untuk menjelaskan data adsorpsi pada permukaan nonporous dan makropori (Peñafiel dkk., 2021), namun persamaan tersebut seringkali kehilangan keefektifannya dalam kasus adsorpsi pada adsorben mikropori seperti karbon aktif (Peñafiel dkk., 2021; Spessato dkk., 2021). Dalam kasus karbon aktif, yang secara energetik dan struktural tidak homogen, asumsi teori BET tidak terpenuhi sama sekali. Oleh karena itu, tidak

mengerankan bahwa plot BET menyimpang dari garis linear, bahkan di daerah penerapan persamaan BET.

3.7. Persamaan isoterm adsorpsi tiga parameter

Dalam beberapa kasus model isoterm dua parameter yang ada kurang dapat mengkorelasikan data eksperimen adsorpsi dengan baik, oleh karena itu diperlukan penambahan lebih banyak parameter atau modifikasi model isoterm yang ada. Saat ini terdapat beberapa model isotherm dengan tiga parameter seperti Sips, Toth, dan Redlich-Peterson.

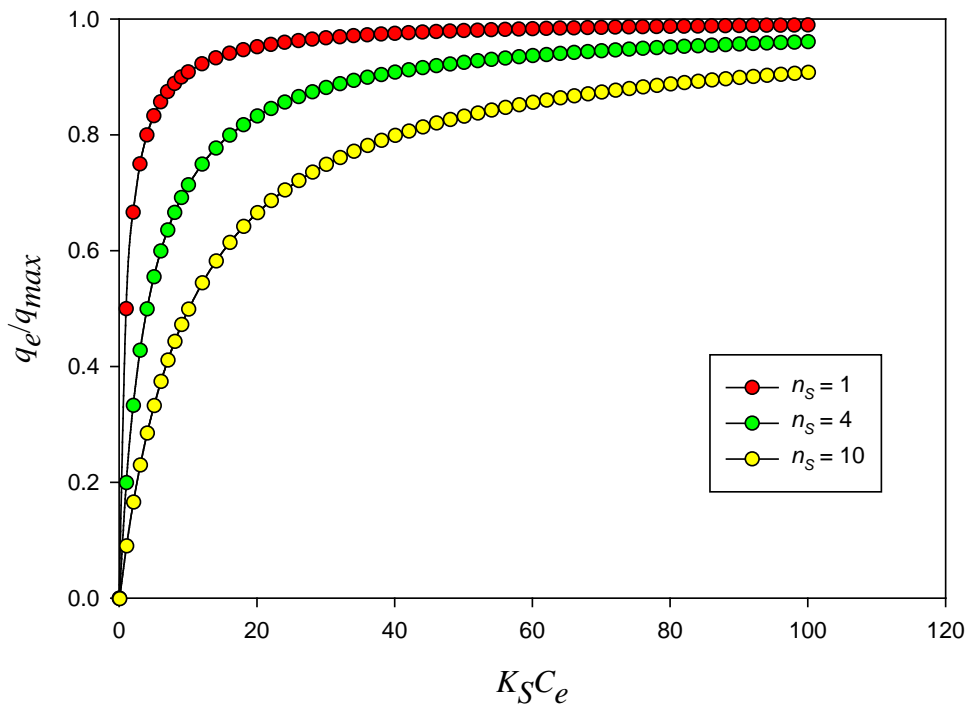
3.7.1. Isoterm Sips

Isoterm Sips juga dikenal sebagai Langmuir-Freundlich diusulkan oleh Sips pada tahun 1948. Persamaan ini memiliki bentuk yang mirip dengan model Langmuir dan Freundlich. Perbaikan persamaan ini adalah memiliki kapasitas saturasi terbatas pada konsentrasi yang cukup tinggi.

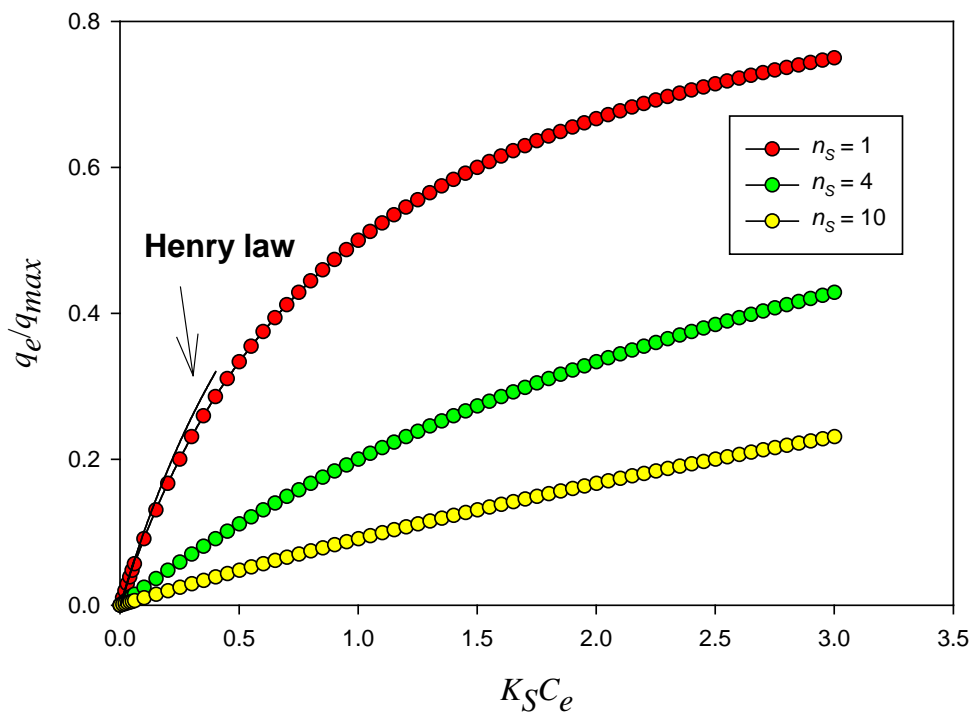
$$q_e = q_{\max} \frac{(K_s C_e)^{1/n_s}}{1 + (K_s C_e)^{1/n_s}} \quad (3-17)$$

Parameter K_s mewakili afinitas adsorpsi, sedangkan parameter n_s dianggap sebagai parameter yang mencirikan heterogenitas sistem. Heterogenitas dapat berasal dari adsorben atau zat terlarut atau kombinasi keduanya. Jika sistem homogen ($n_s = 1$), Persamaan 3-17 menjadi isoterm Langmuir (Persamaan 3-1).

Perilaku isoterm Sips sebagai fungsi dari n_s digambarkan pada Gambar 3.8. Karena isoterm Sips adalah perbaikan model Freundlich, perilakunya sama dengan persamaan Freundlich kecuali bahwa persamaan Sips memiliki batas saturasi ketika konsentrasinya cukup tinggi (Do, 1998). Sedangkan perilaku persamaan Sips pada konsentrasi yang rendah digambarkan pada Gambar 3.9. Gambar 3.9 dengan jelas menunjukkan bahwa model Sips masih memiliki kelemahan utama yaitu tidak adanya hukum Henry pada konsentrasi yang sangat rendah, sehingga persamaan ini tidak dapat mewakili dengan sempurna data-data adsorpsi pada konsentrasi rendah.



Gambar 3.8. Plot teoritis persamaan isotherm adsorpsi Sips



Gambar 3.9. Perilaku persamaan Sips pada konsentrasi rendah

Persamaan Sips merupakan persamaan adsorpsi tiga parameter yang cukup populer. Beberapa peneliti yang menggunakan persamaan Sips untuk mengkorelasikan data-data percobaan adsorpsi mereka adalah sebagai berikut:

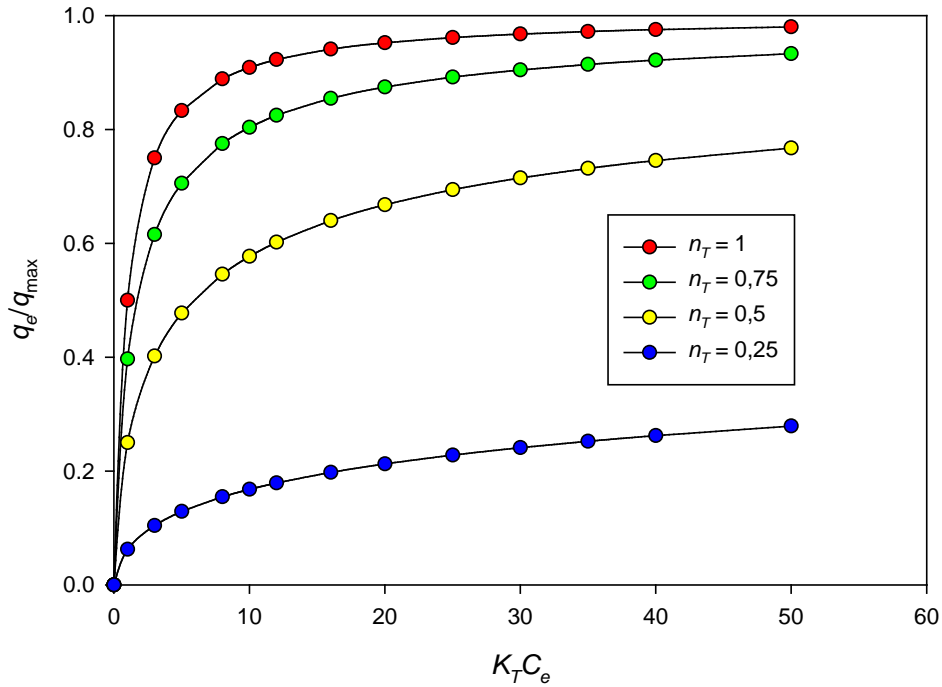
- Komposit kitosan – DB18C6 (dibenzo-18-crown-6-ether) untuk menyerap platina, paladium dan rutenium (Grad dkk., 2021).
- $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Co^{2+} (Vivas dan Cho, 2021).
- Arang tulang – As (Alkurdi dkk., 2021).
- kulit kedelai yang dimodifikasi - kalium diklofenak (de Souza dkk., 2021).
- La-doped Zn/Fe-layered double hydroxide (LDH) – tetrasiklin (Zaher dkk., 2021).
- Nanoribbon TiO_2 (B) yang didoping besi – As(III) (Sarkar dan Paul, 2021).
- $\text{ZIF-8@SnO}_2\text{@CoFe}_2\text{O}_4$ – Ni(II) (Roudbari dkk., 2021).
- Karbon aktif – ibuprofen, ketoprofen, paracetamol (Streit dkk., 2021).
- $\text{TiO}_2\text{@MMTNS/CMC/CS}$ hidrogel - metil biru (Wang dkk., 2020).

3.7.2. Model Toth

Persamaan Toth adalah model isoterm tiga parameter, yang populer digunakan untuk mendeskripsikan data adsorpsi fasa gas. Persamaan empiris ini memiliki hukum Henry yang benar untuk konsentrasi rendah dan kapasitas saturasi untuk konsentrasi tinggi. Bentuk matematika persamaan isoterm Toth adalah sebagai berikut

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{K_T C_e}{\left[1 + (K_T C_e)^{n_T}\right]^{1/n_T}} \quad (3-18)$$

Parameter K_T adalah afinitas adsorpsi, dan n_T adalah parameter yang mewakili heterogenitas sistem. Kedua parameter ini mempunyai nilai khusus untuk tiap pasangan adsorbat-adsorben. Berbeda dengan persamaan Freundlich atau Sips, parameter n_T biasanya bernilai kurang dari satu. Jika parameter ini menyimpang lebih jauh dari satu, sistem dikatakan lebih heterogen. Jika nilai parameter ini sama dengan 1, persamaan Toth tereduksi menjadi isoterm Langmuir. Secara teoritis perilaku parameter n_T terhadap unjuk kerja persamaan Toth dapat dilihat pada Gambar 3.10.



Gambar 3.10. Plot teoritis persamaan isotherm adsorpsi Toth

Menjadi model tiga parameter, persamaan Toth dapat menggambarkan dengan baik banyak data adsorpsi fasa cair (Gamal dkk., 2021; Georgin dkk., 2021; Kumar dkk., 2021; Saravanan dkk., 2021; Sarkar dan Paul, 2021).

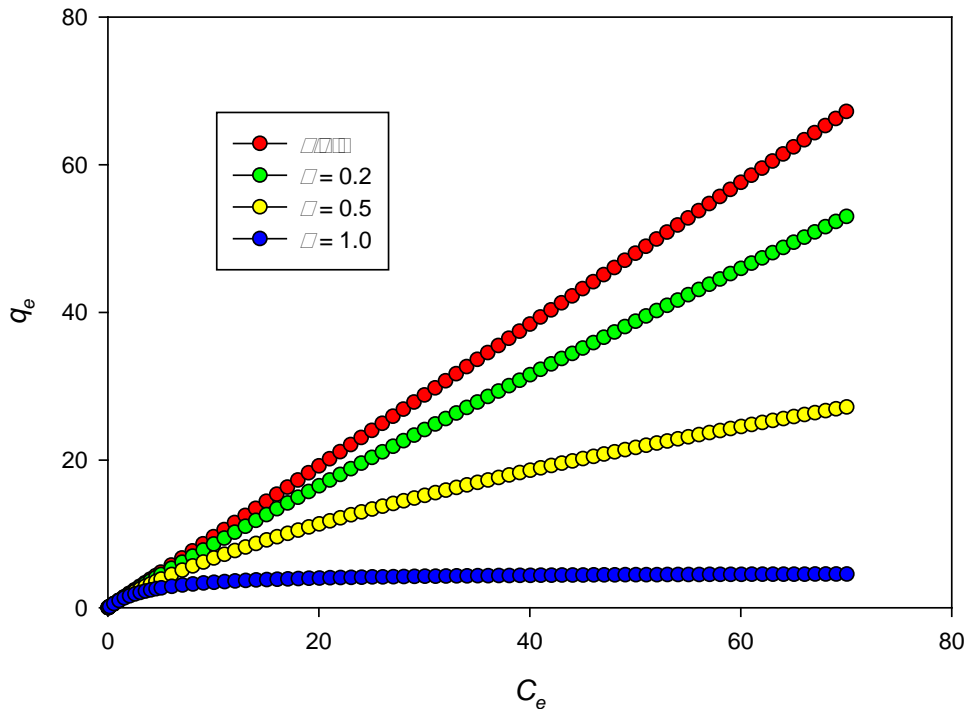
3.7.3. Isotherm Redlich–Peterson (R–P)

Persamaan tiga parameter lain yang mampu mewakili kesetimbangan adsorpsi pada rentang konsentrasi yang luas adalah isotherm R-P. Persamaan isotherm R-P mempunyai bentuk matematika sebagai berikut:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (3-19)$$

K_R , a_R , dan β adalah afinitas adsorpsi, parameter konstanta, dan parameter yang mencirikan heterogenitas sistem. Isotherm ini menggabungkan kedua karakteristik Langmuir dan Freundlich menjadi satu persamaan. Isotherm R-P tereduksi menjadi isotherm linier pada cakupan permukaan rendah dan isotherm

Langmuir ketika β sama dengan 1. Pengaruh parameter β pada perilaku isotherm adsorpsi diberikan pada Gambar 3.11.



Gambar 3.11. Plot teoritis persamaan isotherm adsorpsi R-P

Persamaan ini cukup populer untuk menggambarkan isotherm adsorpsi berbagai macam polutan pada berbagai macam adsorben (Ahammad dkk., 2021; Bachmann dkk., 2021; Pashaei-Fakhri dkk., 2021; Jorge Gonçalves dkk., 2021; Lopes dkk., 2021).

Bab 4

Kinetika Adsorpsi

Memprediksi kecepatan penyerapan suatu polutan dalam sistem padat/cair adalah salah satu faktor terpenting untuk desain sistem adsorpsi yang efektif. Banyak upaya telah dilakukan untuk merumuskan ekspresi matematika umum, yang akan mampu menggambarkan secara memadai kinetika adsorpsi dalam sistem tersebut. Tetapi, kemajuan dalam pengembangan model matematika kinetika adsorpsi belum memberikan hasil yang terlalu memuaskan jika dibandingkan dengan pengembangan pada bidang kesetimbangan adsorpsi. Hal ini dikarenakan fenomena kinetika adsorpsi jauh lebih rumit daripada fenomena pada kesetimbangan adsorpsi (Plazinski dkk., 2009).

Fenomena adsorpsi yang terjadi dari suatu adsorbat pada suatu adsorben secara garis besar dapat dijelaskan sebagai berikut:

1. Perpindahan adsorbat dari dalam cairan menuju ke permukaan film dari cairan yang mengelilingi adsorben.
2. Difusi dari adsorbat pada film menuju ke permukaan adsorben.
3. Difusi dari adsorbat pada cairan yang mengisi pori-pori adsorben dan sepanjang dinding pori (difusi intrapartikel).
4. Adsorpsi molekul-molekul adsorbat pada permukaan dinding pori-pori adsorben.

Sedangkan fenomena desorpsi adalah kebalikan dari proses adsorpsi. Laju kecepatan adsorpsi dan desorpsi secara keseluruhan utamanya dikendalikan salah satu atau kombinasi dari fenomena-fenomena tersebut di atas (Plazinski dkk., 2009). Pada sebagian besar proses adsorpsi dilakukan pengadukan secara mekanis sehingga perpindahan adsorbat dari cairan menuju ke permukaan film bukan faktor yang mengendalikan proses adsorpsi. Dari fenomena ke 2 sampai ke 4, yang paling banyak digunakan oleh para peneliti untuk mengembangkan persamaan matematika kinetika adsorpsi adalah fenomena ke 4 yang lebih dikenal dengan ‘reaksi permukaan’. Beberapa persamaan kinetika adsorpsi yang digunakan untuk mewakili data-data kinetika adsorpsi fase cair dijelaskan pada sub-bab berikut ini.

4.1. Model kinetika Langmuir

Model kinetika Langmuir merupakan model kinetika yang pertama kali dikembangkan berdasarkan konsep reaksi permukaan. Model ini dikembangkan oleh Langmuir (1918) untuk penyerapan gas pada permukaan kaca, mika, dan platina, dan saat ini seperti model-model pada kesetimbangan adsorpsi, model ini juga diaplikasikan untuk adsorpsi pada fase cair. Model kinetika Langmuir mempunyai bentuk matematis sebagai berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a C(q_m - q_t) - k_d q_t \quad (4-1)$$

q_t adalah jumlah adsorbat yang diserap pada waktu t , k_a dan k_d adalah konstanta yang berhubungan dengan isotherm adsorpsi dan desorpsi, q_m adalah kapasitas *monolayer*, C adalah konsentrasi adsorbat dalam larutan. Jika kondisi kesetimbangan tercapai, $dq_t/dt = 0$, persamaan (4-1) berubah menjadi (3-1). Berbeda dengan persamaan isotherm adsorpsi Langmuir (persamaan (3-1)), persamaan (4-1) jarang digunakan untuk menggambarkan kinetika adsorpsi pada fase cair.

4.2. Persamaan orde-satu semu

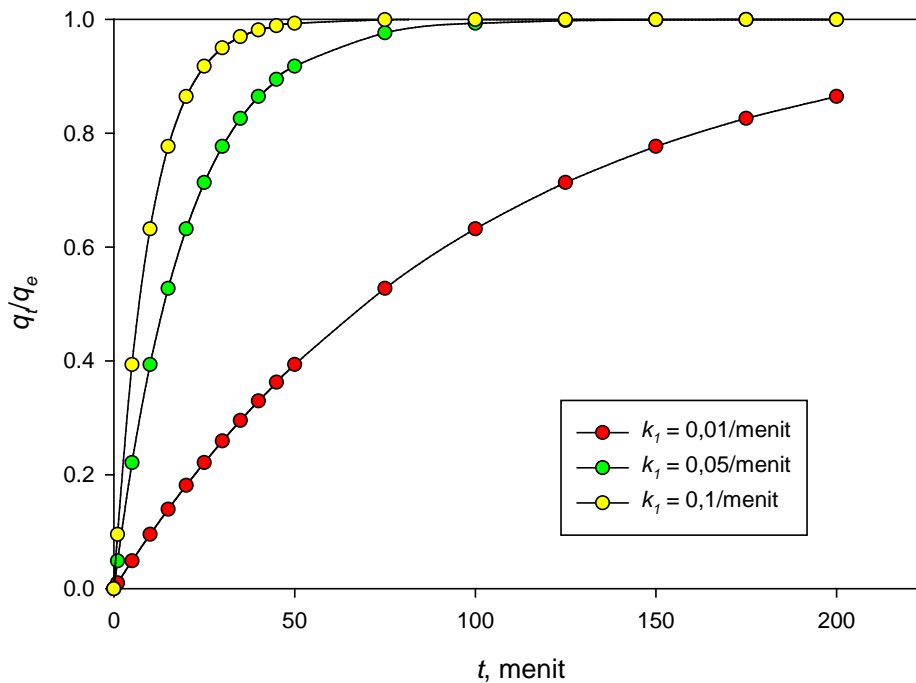
Pada akhir abad ke-19, Lagergren mengembangkan persamaan empiris untuk kinetika adsorpsi asam okalat dan malonat pada arang (Plazinski dkk., 2009). Persamaan ini, yang disebut persamaan orde-satu semu atau persamaan Lagergren, dan merupakan persamaan yang paling awal yang dapat menggambarkan laju adsorpsi dalam sistem fase cair. Interpretasi teoritis persamaan orde-satu semu memiliki kesamaan asumsi bahwa proses penyerapan secara keseluruhan dikendalikan oleh laju proses adsorpsi/desorpsi yang diasumsikan sama dengan reaksi kimia pada permukaan adsorben. Persamaan orde-satu semu merupakan persamaan yang sangat populer untuk menggambarkan kinetika adsorpsi berbagai macam sistem. Bentuk turunan dari persamaan orde-satu semu adalah sebagai berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4-2)$$

Pada saat $t = 0$, $q_t = 0$, dan pada saat $t = t$, $q_t = q_t$. Berdasarkan kondisi batas tersebut, integrasi persamaan (4-2) akan menghasilkan

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4-3)$$

Parameter q_e menyatakan jumlah adsorbat yang terserap adsorben pada kondisi kesetimbangan, dan parameter k_1 merupakan faktor skala waktu yang menyatakan seberapa cepat sistem mencapai kesetimbangan. Plot teoritis pengaruh parameter k_1 terhadap waktu tercapainya kesetimbangan dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1. Plot teoritis persamaan orde-satu semu

Dari Gambar 4.1 dapat dilihat semakin besar harga k_1 semakin cepat sistem mencapai kondisi setimbang. Harga k_1 dapat bergantung dan tidak tergantung pada kondisi operasi yang digunakan. Pada banyak kasus, konstanta k_1 dapat dipengaruhi oleh konsentrasi awal larutan dan suhu. Konsentrasi awal adsorbat memberikan pengaruh yang signifikan terhadap waktu kesetimbangan. Semakin tinggi konsentrasi awal, semakin lama waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kondisi kesetimbangan (Laysandra dkk., 2018).

4.3. Persamaan orde-dua semu

Kinetika orde-dua semu biasanya dikaitkan dengan situasi ketika laju proses adsorpsi/desorpsi langsung mengontrol keseluruhan kinetika adsorpsi (diasumsikan seperti reaksi kimia). Persamaan matematika yang dapat menggambarkan fenomena tersebut pertama kali dikembangkan oleh Blanchard dkk. (1984) untuk menggambarkan kinetika adsorpsi logam berat pada zeolit alam. Pada model tersebut diasumsikan bahwa laju reaksi pertukaran ion pada permukaan bertanggung jawab terhadap kinetika penghilangan, dan orde reaksi untuk reaksi tersebut adalah 2 terhadap jumlah situs adsorpsi yang tersedia untuk pertukaran ion.

Persamaan kinetika orde-dua semu dapat ditulis dalam bentuk persamaan diferensial sebagai berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4-4)$$

Dimana k_2 adalah konstanta persamaan kinetika orde-dua semu yang juga merupakan faktor skala waktu. Integrasi persamaan (4-4) diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{(1 + q_e k_2 t)} \quad (4-5)$$

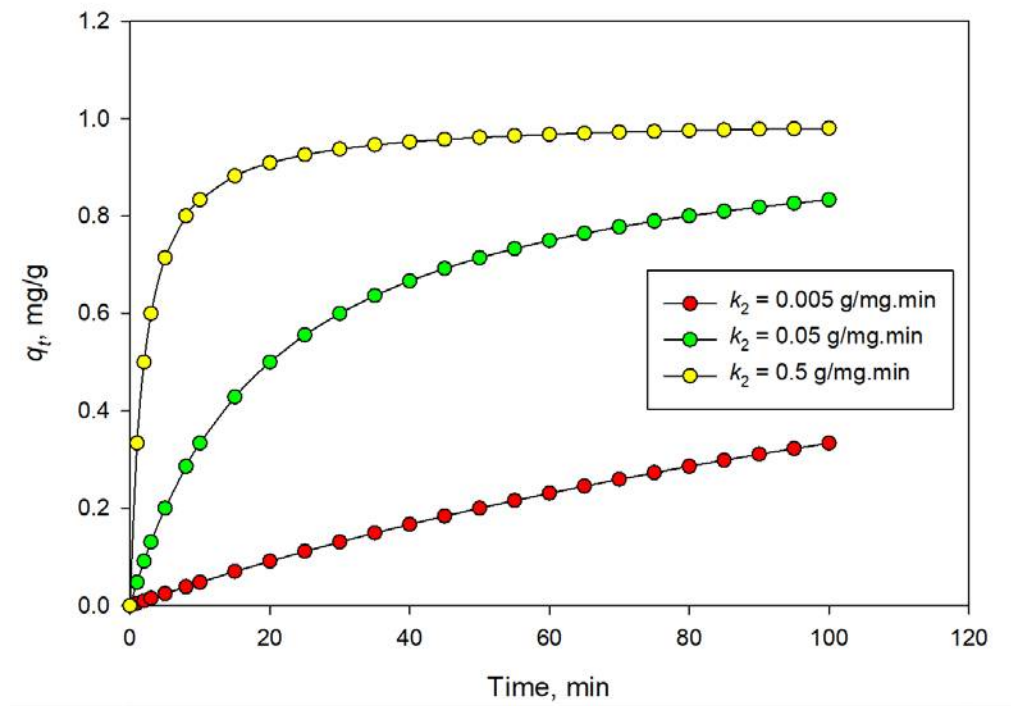
q_e dan k_2 biasanya diperoleh dengan menggunakan regresi non-linear dengan menggunakan berbagai macam program komersial yang tersedia. Namun jika program regresi non-linear tidak tersedia, persamaan (4-5) dapat juga dinyatakan dalam bentuk linear sebagai berikut:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (4-6)$$

Harga parameter q_e dan k_2 diperoleh dari slop dan intersep dari plot antara t/q_t vs t .

Penggunaan secara intensif persamaan orde-dua semu untuk mewakili kinetika adsorpsi berbagai macam sistem adsorpsi menunjukkan bahwa nilai k_2 sangat dipengaruhi oleh kondisi operasi yang digunakan. Pada banyak sistem, harga parameter k_2 sangat dipengaruhi oleh konsentrasi awal larutan. Harga

parameter k_2 ini akan turun dengan meningkatnya konsentrasi awal larutan. Fenomena ini menunjukkan bahwa parameter k_2 merupakan suatu faktor skala waktu. Semakin besar harga parameter k_2 maka waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kondisi kesetimbangan makin cepat. Secara teoritis, pengaruh parameter k_2 terhadap waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kondisi setimbang dapat dilihat pada Gambar 4.2 berikut ini:



Gambar 4.2. Plot teoritis persamaan orde-dua semu

Dalam banyak kasus, persamaan orde-dua semu dapat menggambarkan kinetika adsorpsi lebih baik dibandingkan dengan persamaan orde-satu semu.

Pengaruh suhu terhadap nilai parameter k_2 telah kami pelajari pada beberapa sistem adsorpsi (Kurniawan dkk., 2011; Soetaredjo dkk., 2017; Soetardji dkk., 2015; Suwandi dkk., 2012). Jika adsorpsi fisika yang mengontrol, nilai parameter k_2 akan menurun dengan meningkatnya suhu. Waktu yang dibutuhkan oleh sistem untuk mencapai kesetimbangan akan lebih lama. Jika adsorpsi kimia yang mengontrol, nilai parameter k_2 akan bertambah besar dengan meningkatnya suhu, dan waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kesetimbangan akan makin singkat dengan meningkatnya suhu adsorpsi.

4.4. Persamaan Elovich

Persamaan Elovich adalah persamaan laju reaksi, yang dikembangkan oleh Roginsky dan Zeldovich pada tahun 1934 (Plazinski dkk., 2009) untuk menggambarkan kinetika adsorpsi karbon monoksida pada mangan dioksida. Bentuk matematika persamaan Elovich adalah sebagai berikut:

$$q_t = \frac{1}{B} \ln(1 + ABt) \quad (4-7)$$

A dan B adalah konstanta persamaan Elovich. Karena bentuknya yang sederhana, persamaan ini juga cukup populer digunakan untuk menggambarkan kinetika adsorpsi berbagai macam polutan pada berbagai macam adsorben (Alkurdi dkk., 2021; Andreas dkk., 2021; Fang dkk., 2021; Maaloul dkk., 2021; Pashaei-Fakhri dkk., 2021; Soares dkk., 2021).

Persamaan (4-7) sering dihubungkan dengan linearitas data percobaan berdasarkan plot q_t sebagai fungsi dari $\ln(t + 1/AB)$. Jika nilai AB yang dipilih betul, maka data percobaan akan memberikan garis lurus. Jika nilai AB jauh lebih besar dari 1, plot q_t sebagai fungsi dari $\ln(t + 1/AB)$ juga akan memberikan garis lurus. Salah satu kelemahan dari persamaan Elovich adalah penyimpangan fenomena fisik pada waktu adsorpsi yang lama. Hal ini terjadi karena persamaan Elovich mengabaikan laju desorpsi yang terjadi secara bersamaan. Sehingga persamaan Elovich hanya cocok diterapkan pada saat-saat awal proses adsorpsi berlangsung.

4.5. Model difusi intrapartikel

Persamaan kinetik untuk difusi intrapartikel ini didasarkan pada model dari Weber dan Morris (1963) tentang adsorpsi senyawa aromatik sederhana pada karbon aktif. Hasil percobaan yang mereka lakukan menunjukkan konsentrasi adsorbat adalah fungsi linear dari akar dua waktu kontak ($t^{1/2}$)

$$q_t = K_D \sqrt{t} + I \quad (4-8)$$

Dimana K_D adalah konstanta laju difusi intrapartikel, dan I adalah suatu konstanta. Persamaan difusi intrapartikel ini juga cukup populer digunakan untuk menggambarkan kinetika adsorpsi pada fase cair (Andreas dkk., 2021; Fang dkk., 2021).

Bab 5

Termodinamika Adsorpsi

Sejumlah besar studi tentang adsorpsi disamping membahas kesetimbangan dan kinetika juga membahas tentang termodinamika adsorpsi. Parameter-parameter termodinamika yang dipelajari pada proses adsorpsi adalah perubahan energi bebas Gibbs (ΔG°), perubahan entalpi (ΔH°), dan perubahan entropi (ΔS°). Biasanya ketiga parameter termodinamika tersebut dihubungkan satu dengan yang lainnya melalui persamaan:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (5-1)$$

Persamaan (5-1) dikenal sebagai persamaan Gibbs – Helmholtz. Ketiga parameter pada persamaan (5-1) adalah *state function* sehingga parameter-parameter ini hanya tergantung pada keadaan awal dan akhir dari proses adsorpsi (Chen dkk., 2021).

Persamaan van't Hoff menghubungkan ΔG° dengan perubahan konstanta kesetimbangan sebagai fungsi suhu menurut persamaan berikut:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_e^\circ) \quad (5-2)$$

Substitusi persamaan (2) ke persamaan (1) akan diperoleh

$$\ln(K_e^\circ) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5-3)$$

Dengan menggunakan regresi linear antara $\ln(K_e^\circ)$ vs $1/T$ akan diperoleh parameter ΔH° dan ΔS° . Untuk mendapatkan harga parameter-parameter termodinamika adsorpsi dengan persamaan (5-1) dan (5-3) tidak terlalu sulit, yang menjadi permasalahan adalah penentuan harga K_e° (Lima dkk., 2019). Perhitungan parameter termodinamika secara akurat bergantung pada ketepatan penentuan konstanta kesetimbangan K_e° . Beberapa hal yang harus diperhatikan untuk mendapatkan parameter termodinamika secara betul dan akurat adalah sebagai berikut (Tran dkk., 2017):

- Konstanta kesetimbangan (K_e°) harus tidak berdimensi.
- Koefisien regresi linier (R^2) dari persamaan van't Hoff harus tinggi.

- Konsentrasi adsorbat yang digunakan dalam studi kesetimbangan adsorpsi harus rendah atau tinggi.
- Suhu yang digunakan untuk menghitung parameter termodinamika harus dalam satuan Kelvin (K), bukan derajat Celsius.

5.1. Kesalahan penentuan harga konstanta kesetimbangan K_e^o

Berbagai macam metode untuk menentukan harga K_e^o telah tersedia di banyak literatur, meskipun metode-metode ini dirasa tidak tepat digunakan untuk menentukan harga konstanta kesetimbangan adsorpsi. Metode yang paling banyak digunakan untuk menentukan harga K_e^o adalah

$$K_e^o = \frac{q_e}{C_e} \quad (5-4)$$

Dari persamaan (5-2) dapat dilihat bahwa K_e^o adalah variabel tidak berdimensi. Sedangkan harga K_e^o jika dihitung dengan persamaan (5-4) mempunyai dimensi L/mg. Cukup banyak penelitian yang menggunakan persamaan (5-4) untuk menghitung parameter-parameter termodinamika sistem adsorpsi (Cuccarese dkk., 2021; Daradmare dkk., 2021; Nasrullah dkk., 2021; Perovskiy dkk., 2021; Rambabu dkk., 2021; Reyes-Ledezma dkk., 2020; Saravanan dkk., 2021; Shobier dkk., 2020). Beberapa peneliti (Khosravi dkk., 2018; Tran dkk., 2017; Wang dkk., 2016) melakukan sedikit modifikasi agar persamaan (5-4) menjadi tidak berdimensi:

$$K_e^o = \frac{q_e m}{C_e V} \quad (5-5)$$

Dimana m adalah massa larutan dan V adalah volume larutan.

Pendekatan lain yang sering digunakan untuk menentukan harga konstanta kesetimbangan yaitu dengan menggunakan persamaan

$$K_c = \frac{C_{ad}}{C_e} \quad (5-6)$$

Di mana C_{ad} adalah jumlah adsorbat yang terserap pada adsorben pada keadaan setimbang (mg/L) (Ahad dkk., 2021; Ghosh dkk., 2021b; Taha dkk., 2021). Persamaan (5-6) tidak memberikan harga konstanta kesetimbangan yang betul karena harga yang diperoleh dari persamaan (5-6) bukan harga konstanta kesetimbangan. Di samping menggunakan persamaan (5-4) dan (5-6) konstanta

Langmuir yang menyatakan afinitas adsorpsi K_L (L/mg) juga sering digunakan untuk menentukan parameter-parameter termodinamika suatu system adsorpsi (Akar dkk., 2021).

Tran dkk. (2017) merekomendasikan bahwa harga konstanta kesetimbangan K_e^o dapat dinyatakan dengan suatu parameter yang tidak berdimensi dengan mengalikan konstanta afinitas Langmuir (K_L) dengan 55,5 dan kemudian mengalikan kembali dengan faktor 1000.

$$K_e^o = 55,5 \times 1000 \times K_L \quad (5-7)$$

Secara matematika, persamaan (5-7) juga kurang tepat, karena secara teoritis adalah suatu hal yang tidak mungkin untuk mengalikan suatu parameter yang mempunyai satuan dengan suatu angka untuk menjadi suatu bilangan tidak berdimensi. Hal yang sama juga disarankan oleh Tran dkk. (2017) untuk menghitung konstanta kesetimbangan berdasarkan konstanta Freundlich (K_F). Untuk merubah suatu parameter dari suatu persamaan kesetimbangan adsorpsi menjadi konstanta kesetimbangan K_e^o bukanlah suatu permasalahan matematika biasa yang merubah parameter yang mempunyai dimensi menjadi konstanta tidak berdimensi. Yang harus diingat adalah setiap parameter dari persamaan isoterm adsorpsi mempunyai arti fisik, arti fisik atau kimia apa yang akan diberikan oleh parameter-parameter termodinamika yang diturunkan dari parameter-parameter isoterm adsorpsi terutama isoterm yang dikembangkan secara empiris. Persamaan (5-7) dan turunannya cukup banyak digunakan untuk menentukan besaran-besaran termodinamika dari suatu sistem adsorpsi (Pashaei-Fakhri dkk., 2021).

Chen dkk. (2021) mengembangkan perhitungan parameter termodinamika dari konstanta kesetimbangan adsorpsi. Sebagai langkah awal penurunan mereka berpedoman pada persamaan (5-4) yang mereka sebut sebagai koefisien distribusi. Mereka mengasumsikan proses adsorpsi sebagai suatu reaksi kimia yang reversibel



dimana B menyatakan produk, dan m , n , p , dan q adalah stokiometri reaksi. Berdasarkan persamaan (5-8) mereka memperoleh persamaan kesetimbangan sebagai berikut:

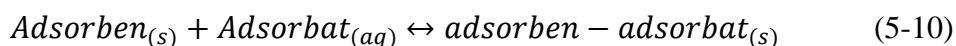
$$K^\theta = K(C^\theta)^{n-q}(q^\theta)^{m-p} \quad (5-9)$$

Berdasarkan persamaan (5-9) mereka menurunkan harga konstanta kesetimbangan menjadi tidak berdimensi berdasarkan persamaan isotherm adsorpsi: Linier, Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Toth, Radke-Prausnitz, Khan, Frumkin, Flory-Huggins, Temkin, BET, dan Dubinin-Radushkevich. Seperti yang telah disebutkan diatas bahwa setiap parameter dari setiap persamaan mempunyai arti fisik yang berbeda-beda. Meskipun dengan konsep dari persamaan (5-9) dapat diturunkan konstanta kesetimbangan dari berbagai macam persamaan isotherm adsorpsi, namun arti fisik apa yang akan diberikan oleh parameter-parameter termodinamika yang diperoleh harus menjadi pertimbangan utama.

Lima dkk. (2019) secara komprehensif membahas kesalahan-kesalahan yang banyak dilakukan oleh peneliti dalam menentukan konstanta kesetimbangan yang digunakan pada persamaan van't Hoff (persamaan (5-2)). Kesalahan dalam penentuan atau perhitungan konstanta kesetimbangan K_e^o akan menyebabkan harga perubahan energi Gibbs yang diperoleh menjadi tidak mempunyai arti. Hal ini terjadi pada sebagian besar publikasi ilmiah yang membahas termodinamika adsorpsi. Kopinke dkk. (2018) memberikan komentar dan menunjukkan berbagai kesalahan yang dilakukan oleh Tran dkk (2017) dalam mengusulkan berbagai macam persamaan untuk menghitung konstanta kesetimbangan K_e^o . Poin penting yang diberikan oleh Kopinke dkk. (2018) serta Lima dkk. (2019) adalah perhitungan konstanta kesetimbangan tidak bisa dilakukan dengan melakukan manipulasi matematika dengan membawa parameter yang mempunyai satuan menjadi parameter yang tidak berdimensi. Arti fisik apa yang akan diberikan oleh parameter-parameter termodinamika yang diperoleh merupakan hal utama yang harus diselesaikan.

5.2. Konsep dasar penurunan konstanta kesetimbangan adsorpsi

Lima dkk. (2019) menurunkan persamaan konstanta kesetimbangan K_e^o berdasarkan konsep potensial kimia suatu kesetimbangan antara adsorbat dan adsorben sebagai berikut:



Potensial kimia (μ) untuk setiap komponen dalam sistem kesetimbangan adsorpsi pada persamaan (5-10) dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\mu_{adsorben} = \mu_{adsorben}^o + RT \ln \frac{[adsorben_{(s)}]}{[adsorben_{(s)}]^o} \quad (5-11)$$

$$\mu_{adsorbat} = \mu_{adsorbat}^o + RT \ln \frac{[adsorbat]}{[adsorbat]^o} \quad (5-12)$$

$$\mu_{adsorben-adsorbat} = \mu_{adsorben-adsorbat}^o + RT \ln \frac{[adsorben-adsorbat_{(s)}]}{[adsorben-adsorbat_{(s)}]^o} \quad (5-13)$$

μ^o adalah potensial kimia standar, sedangkan $[adsorben_{(s)}]^o$, $[adsorbat]^o$, dan $[adsorben-adsorbat_{(s)}]^o$ masing-masing adalah konsentrasi standar adsorben, adsorbat, dan adsorben-adsorbat. Berdasarkan definisi IUPAC, konsentrasi standar ini adalah 1 mol/L. Berdasarkan konsep potensial kimia, energi bebas Gibbs untuk proses adsorpsi dapat dituliskan dengan persamaan (5-14)

$$\Delta G_{ad} = \mu_{adsorben-adsorbat} - (\mu_{adsorben} + \mu_{adsorbat}) \quad (5-14)$$

Substitusi persamaan (5-11), (5-12), dan (5-13) ke persamaan (5-14) akan diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$\Delta G_{ad} = \mu_{adsorben-adsorbat}^o - (\mu_{adsorben}^o + \mu_{adsorbat}^o) + RT \ln K \quad (5-15)$$

Dimana

$$K = \frac{\frac{[adsorben-adsorbat_{(s)}]}{[adsorben-adsorbat_{(s)}]^o}}{\frac{[adsorben_{(s)}]}{[adsorben_{(s)}]^o} \frac{[adsorbat]}{[adsorbat]^o}} \quad (5-16)$$

Jika

$$\Delta G_{ad}^o = \mu_{adsorben-adsorbat}^o - (\mu_{adsorben}^o + \mu_{adsorbat}^o) \quad (5-17)$$

Sehingga persamaan (5-15) dapat ditulis sebagai berikut:

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_{ad}^o + RT \ln K \quad (5-18)$$

Pada kondisi kesetimbangan $\Delta G_{ad} = 0$, maka

$$\Delta G_{ad}^o = -RT \ln K \quad (5-19)$$

Kesetimbangan pada proses adsorpsi adalah kesetimbangan heterogen, dimana adsorbat berada dalam fase fluida dan adsorben berada dalam fase padat. Biasanya konsentrasi pada fase padat ([adsorben] dan [adsorben-adsorbat]) adalah konstan. Karena volume fase padat tidak berubah selama proses adsorpsi berlangsung. Berdasar fenomena tersebut maka persamaan (5-16) dapat ditulis sebagai berikut:

$$\frac{K \frac{[adsorben_{(s)}]}{[adsorben_{(s)}]^o}}{\frac{[adsorben-adsorbat_{(s)}]}{[adsorben-adsorbat_{(s)}]^o}} = \frac{[adsorbat]^o}{[adsorbat]} \quad (5-20)$$

Konstanta K dikalikan dan dibagi dengan suatu konstan akan menghasilkan konstanta baru K_e .

$$K_e = \frac{[adsorbat]^o}{[adsorbat]} \quad (5-21)$$

K_e adalah konstanta kesetimbangan untuk larutan ideal. Adsorpsi adsorbat pada permukaan adsorben adalah proses yang non ideal, sehingga konstanta kesetimbangan harus dinyatakan dalam *activity* atau aktivitas, bukan konsentrasi.

$$Aktivitas_{adsorbat} = [adsorbat].\gamma \quad (5-22)$$

Dimana $[adsorbat]$ adalah konsentrasi molar adsorbat (mol/L); dan γ adalah koefisien aktivitas dari adsorbat (tidak berdimensi). Sehingga persamaan (5-21) berubah menjadi:

$$K_e^o = \frac{[adsorbat]^o}{\gamma[adsorbat]} = \frac{K_e}{\gamma} \quad (5-23)$$

Sehingga persamaan van't Hoff berubah menjadi:

$$\ln \frac{K_e}{\gamma} = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (5-24)$$

Lima dkk. (2019) menyarankan parameter K_e bisa diwakili oleh parameter K_L persamaan Langmuir. Sehingga persamaan (5-24) dapat ditulis

$$\ln \frac{K_L}{\gamma} = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (5-25)$$

Persamaan Langmuir dikembangkan berdasarkan prinsip kesetimbangan kinetika reaksi, dimana laju adsorpsi molekul gas di permukaan adsorben sama dengan laju desorpsi molekul gas dari permukaan adsorben, konsep ini secara teoritis sesuai dengan persamaan (5-10), namun hal yang perlu diperhatikan adalah K_L/γ masih mempunyai dimensi yaitu L/mg. Meskipun secara matematis dan fundamental penurunan persamaan (5-24) adalah betul, namun penyetaraan parameter K_e dengan K_L dirasa kurang tepat. Jalan masih cukup panjang untuk dapat menghitung konstanta kesetimbangan adsorpsi K_e/γ yang secara teoritis dan praktis merupakan besaran yang tidak berdimensi.

Bab 6

Aplikasi Proses Adsorpsi untuk Lingkungan

Dalam beberapa dekade terakhir, jumlah dan jenis polutan berbahaya yang dibuang ke lingkungan meningkat dengan tajam karena laju industrialisasi yang cepat dan pertumbuhan populasi manusia yang luar biasa. Berbagai jenis polutan hasil proses industri maupun kegiatan lainnya telah menimbulkan kerusakan lingkungan yang cukup parah dan dampak akhir dari kerusakan lingkungan ini akan berpengaruh pada kehidupan dan kesehatan manusia. Berbagai macam polutan yang banyak mencemari lingkungan terutama lingkungan air adalah logam berat, deterjen, pestisida, herbisida, pelarut organik, antibiotik, pewarna sintesis, senyawa-senyawa anorganik, dan lain-lain. Banyak dari polutan ini tahan terhadap degradasi biologis, dan akibatnya, mempengaruhi keseimbangan ekologi dan mengancam kesehatan manusia akibat bioakumulasi dalam rantai makanan. Oleh karena itu, sangat penting untuk mengolah air limbah sebelum dibuang ke badan air atau ke lingkungan.

Berbagai metode untuk menghilangkan polutan dari air dan air limbah saat ini tersedia; metode ini termasuk koagulasi-flokulasi, pertukaran ion, degradasi aerobik dan anaerobik, filtrasi membran, pengendapan kimiawi, oksidasi kimiawi, adsorpsi, dll. Beberapa metode memberikan efisiensi pemisahan yang tinggi untuk konsentrasi polutan yang tinggi, sementara yang lain memiliki kinerja yang baik pada konsentrasi rendah hingga sedang. Sebagian besar metode pengolahan tersebut di atas memiliki biaya investasi dan operasional yang tinggi kecuali proses adsorpsi. Pada bab ini akan dibahas aplikasi berbagai macam adsorben untuk menyerap polutan yang ada di air maupun air limbah.

6.1. Penyerapan antibiotik

Antibiotik ditemukan pada tahun 1928 oleh Alexander Fleming. Antibiotik alami pertama adalah penisilin. Saat ini, dengan kemajuan dalam bidang kimia obat-obatan, berbagai macam antibiotik telah diproduksi untuk mengobati berbagai macam penyakit karena infeksi mikro organisme. Sebagian besar antibiotik yang tersedia di pasaran merupakan modifikasi semi sintetik dari berbagai senyawa alami seperti antibiotik beta-laktam, sefalosporin, dan karbapenem, hanya aminoglikosida yang masih diisolasi dari organisme hidup (Ismadji dkk., 2015). Karena keampuannya mengatasi berbagai macam

penyakit karena infeksi, penggunaan antibiotik untuk mengobati penyakit menjadi tidak terkendali, sehingga pada akhirnya akan mencemari lingkungan. Antibiotik yang dapat terserap tubuh manusia jumlahnya terbatas, Sebagian besar antibiotik yang diminum tetap tidak dapat didegradasi oleh tubuh manusia (Putra dkk., 2009). Kira-kira 30 sampai 90% antibiotik yang diminum akan dikeluarkan dari tubuh manusia ke lingkungan. Pada saat berada di lingkungan, antibiotik juga sangat sukar terurai, dengan terjadinya kontak dengan mikro organisme yang bersifat patogen lama kelamaan akan menyebabkan timbulnya kekebalan terhadap antibiotik pada mikroorganisme tersebut. Dengan timbulnya kekebalan ini, antibiotik menjadi tidak manjur untuk mengobati penyakit akibat infeksi, sehingga pengembangan antibiotik jenis baru mutlak harus dilakukan. Pengembangan suatu antibiotik membutuhkan waktu yang cukup lama dan biaya yang mahal.

Antibiotik yang ada di pasaran diklasifikasikan menurut beberapa klasifikasi dan salah satunya adalah sebagai berikut (Ismadji dkk., 2015):

- Antibiotik β -laktam adalah jenis antibiotik yang luas, terdiri dari semua agen antibiotik yang mengandung cincin β -laktam dalam struktur molekulnya, contoh: penisilin (amoksisilin, ampicilin, dll.), Sefalosporin, karbapenem, monobaktam, dll.
- Aminoglikosida adalah golongan antibiotik bakterisida yang bekerja dengan cara menghambat sintesis protein bakteri, contoh: Gentamisin, Tobramisin, Amikasin, Streptomisin, Neomisin, dll.
- Kuinolon adalah agen antibakteri bakterisidal sintetik dengan aktivitas spektrum luas, contoh: Ciprofloxacin, levofloxacin, lomefloxacin, cinoxacin, dll.
- Antibiotik makrolida adalah kelas antibiotik yang ditemukan di streptomycetes. Mereka adalah lakton alami dengan cincin besar, terdiri dari 14 hingga 20 atom, contoh: eritromisin, fidaksomisin, azitromisin, klaritromisin, dll.
- Tetrasiklin adalah famili antibiotik spektrum luas yang efektif melawan beragam organisme yang sangat luas. Tetrasiklin mampu menghambat sintesis protein pada bakteri gram positif dan gram negatif dengan cara mencegah perlekatan aminoasil-tRNA ke situs akseptor ribosom (A), contoh: tetrasiklin.
- Lincosamida adalah antibiotik spektrum luas yang menghambat sintesis protein bakteri gram positif dan gram negatif, contoh: klindamisin.
- Peptida siklik: Vankomisin, Streptogramin, Polimiksin, dll.

- Antibiotik Sulfa adalah antimikroba sintetik yang mengandung gugus sulfonamida, contoh: sulfisoxazole, Sulfadimethoxine, Sulfadoxine, dll.
- Oxazolidinones adalah antimikroba sintetis. Mereka menunjukkan mekanisme unik penghambatan sintesis protein dan umumnya menampilkan aktivitas bakteriostatik terhadap banyak patogen penting manusia, misalnya: Linezolid.

Penyerapan berbagai macam antibiotik baik dari limbah sintetis maupun limbah industri dengan menggunakan berbagai macam adsorben telah banyak dilakukan oleh berbagai peneliti seperti terangkum pada Tabel 6.1 berikut ini.

Tabel 6.1. Penyerapan antibiotik dengan menggunakan berbagai macam adsorben

Antibiotik	Adsorben	Kapasitas Adsorpsi, mg/g	Referensi
Azithromycin	Clinoptilolite	44,6	Saadi dkk., 2021
Ciprofloxacin	Biochar dari lumpur aktif	74,2	Ma dkk., 2021
Ciprofloxacin	Karbon aktif/Ni-Co-S nano partikel	744,7	Chowdhury dkk., 2021
Ciprofloxacin	Limbah biji asam	125,0	Eze dkk., 2021
Ciprofloxacin	montmorillonite	226,7	Zhang dkk., 2021d
Klorotetrasiklin	Nanopartikel magnetik	1158,0	Fan dkk., 2021
Norfloxacin	Karbon aktif dari luffa	581,4	Wang dkk., 2021c
Norfloxacin	Keratin	79,3	Chao dkk., 2021
Ofloxacin	Karbon aktif dari luffa	434,8	Wang dkk., 2021c
Ofloxacin	ZIF-8 MOF	95,0	Capsoni dkk., 2021
Ofloxacin	Zn ₃ (BTC) ₂	25,3	Capsoni dkk., 2021
Oksitetrasiklin	Fe-MCM-41-A	625,9	Guo dkk., 2021

Oksitetrasiklin	Tetragonal-ZrO ₂ @rGO	198,4	Hao dkk., 2021
Oksitetrasiklin	Karbon nanotube termodifikasi Lantanum	117,2	Yu dkk., 2021
Oksitetrasiklin	Monoclinic- ZrO ₂ @rGO	177,9	Hao dkk., 2021
sulfamethoxazole	zeolite beta-templated karbon	1367,0	Ahmed dkk., 2021
Tetrasiklin	Biochar dari lumpur aktif	145,0	Ma dkk., 2021
Tetrasiklin	Karbon aktif dari luffa	537,6	Wang dkk, 2021c
Tetrasiklin	Karbon aktif/Ni-Co-S nano partikel	962,2	Chowdhury dkk., 2021
Tetrasiklin	TiO ₂ (B) nanosheets@hidrochar	49,2	Mengting dkk., 2021

Yu dkk. (2021) melakukan modifikasi karbon nanotube dengan lanthanum (La-CNTs). La-CNTs kemudian digunakan untuk menyerap oksitetrasiklin dari limbah budidaya tanaman. Adsorpsi maksimal oksitetrasiklin pada La-CNTs adalah sebesar 117,23 mg/g yang dicapai pada pH 7 dalam waktu 3 jam. Kinetika dan isotherm adsorpsi oksitetrasiklin masing-masing dapat diwakili oleh persamaan semu-orde dua dan isotherm Langmuir.

Pemanfaatan limbah biji asam untuk menyerap ciprofloxacin dipelajari oleh Eze dkk. (2021). Sebelum digunakan, biji asam diolah terlebih dahulu dengan menggunakan asam klorida. Penyerapan maksimum ciprofloxacin pada biji asam adalah sebesar 125 mg/g, dan hanya 60% dari ciprofloxacin yang terserap dapat diambil kembali dengan menggunakan larutan HCl atau air. Persamaan orde-satu semu dapat mewakili data kinetika adsorpsi ciprofloxacin pada biji asam, sedangkan untuk data kesetimbangan dapat diwakili oleh persamaan empiris Freundlich.

6.2. Penyerapan logam berat

Keberadaan logam berat dalam air menyebabkan gangguan kesehatan yang serius bagi manusia. Meskipun beberapa efek merugikan kesehatan dari logam berat telah diketahui sejak lama, paparan logam berat terus berlanjut dan

meningkat di beberapa bagian dunia, terutama di negara-negara kurang berkembang. Setiap logam memberikan efek dan gejala yang berbeda terhadap kesehatan manusia. Logam berat bersifat persisten, dan oleh karena itu, sangat sulit untuk dihilangkan secara alami dari lingkungan, meskipun dalam jumlah yang kecil. Tabel 6.2 mencantumkan logam berat yang umum ditemukan di lingkungan air sebagai polutan dan dampaknya terhadap kesehatan manusia (Ismadji dkk., 2015).

Tabel 6.2. Dampak logam berat terhadap kesehatan manusia

Logam berat	Dampak kesehatan
As(V)	Kerusakan pada kulit, mata, dan hati, juga dapat menyebabkan kanker
Cd(II)	Memacu timbulnya kanker, kerusakan ginjal, kerusakan selaput lendir, muntah, diare, kerusakan tulang, penyakit itai-itai, mempengaruhi produksi hormone progesteron dan testosteron
Cr(III)	menyebabkan alergi kulit dan kanker di saluran pencernaan dan paru-paru
Cr(VI)	Sakit kepala, mual, diare parah, muntah, nyeri epigastrium, perdarahan, memacu kanker dan berpotensi mengubah proses transkripsi DNA
Cu(II)	Kerusakan hati, penyakit Wilson, insomnia, kerusakan otak, kerusakan pankreas, dan kerusakan miokard
Hg(II)	Kerusakan sistem saraf, ginjal, dan penglihatan, meracuni protoplasma
Mn(II)	Memacu neurotoksisitas, kadar hemoglobin rendah, dan pendarahan saluran pencernaan
Ni(II)	Dermatitis, mual, asma kronis, batuk, perdarahan bronkial, gangguan saluran cerna, lemas dan pusing
Pb(II)	Anemia, kerusakan ginjal, kerusakan sistem saraf, kerusakan kemampuan mensintesis protein
Zn(II)	Menyebabkan kekakuan otot, kehilangan nafsu makan, mual, depresi, lesu, tanda-tanda neurologis seperti kejang dan ataksia, dan peningkatan rasa haus

Keberadaan logam berat di udara, tanah dan air sangat berbahaya bagi makhluk hidup. Beberapa logam berat yang menjadi perhatian khusus saat ini meliputi: merkuri, arsen, timbal, kadmium, kromium, tembaga, kobalt, mangan,

nikel, dan timah. Beberapa logam berat seperti besi, selenium, tembaga, seng, molibdenum dalam jumlah tertentu sangat penting bagi manusia untuk berbagai proses metabolisme dalam tubuh. Setiap logam memberikan efek dan gejala yang berbeda bagi tubuh manusia (Tabel 6.2). Merkuri (Hg) dapat menyebabkan kerusakan pada sistem saraf, ginjal, dan penglihatan. Timbal (Pb) adalah salah satu logam berat yang paling mematikan, logam ini menyebabkan anemia, kerusakan ginjal, kerusakan sistem saraf, kerusakan kemampuan untuk mensintesis protein, dll. Arsen (As) menyebabkan kerusakan pada kulit, mata, dan hati, juga dapat menyebabkan kanker.

Sumber logam berat di lingkungan berasal dari sumber alam, kegiatan pertambangan, kegiatan industri, agrokimia, sistem pengolahan air limbah, dll. Hg masuk ke lingkungan melalui berbagai jalur seperti pembakaran batubara, limbah rumah tangga, dan pencucian tanah akibat hujan asam, dan berbagai macam kegiatan industri yang menggunakan Hg pada proses produksi. Sumber Pb meliputi limbah pertambangan, asap knalpot mobil, industri, abu insinerator, dan air yang berkontak dengan pipa timbal, sedangkan sumber kadmium (Cd) adalah elektroplating, pertambangan, industri plastik, dan limbah industri lainnya.

Berbagai jenis adsorben mulai dari limbah pertanian hingga produk sampingan industri telah diteliti untuk menghilangkan logam berat dari lingkungan perairan dan hasilnya menunjukkan bahwa dari segi ekonomi beberapa adsorben bisa menjadi alternatif untuk menggantikan adsorben komersial yang saat ini digunakan. Namun beberapa diantaranya mungkin hanya berhenti sampai tahap penelitian saja meskipun mereka mempunyai daya adsorpsi yang jauh lebih besar dari adsorben komersial yang ada saat ini. Meskipun beberapa adsorben alternatif tersebut banyak tersedia dan murah, kelemahan utama dari adsorben-adsorben ini adalah kapasitas adsorpsi yang rendah. Beberapa studi terbaru tentang penggunaan adsorben-adsorben alternatif untuk menyerap logam berat dapat dilihat pada Tabel 6.3 berikut ini.

Tabel 6.2. Penyerapan logam berat dengan menggunakan berbagai macam adsorben

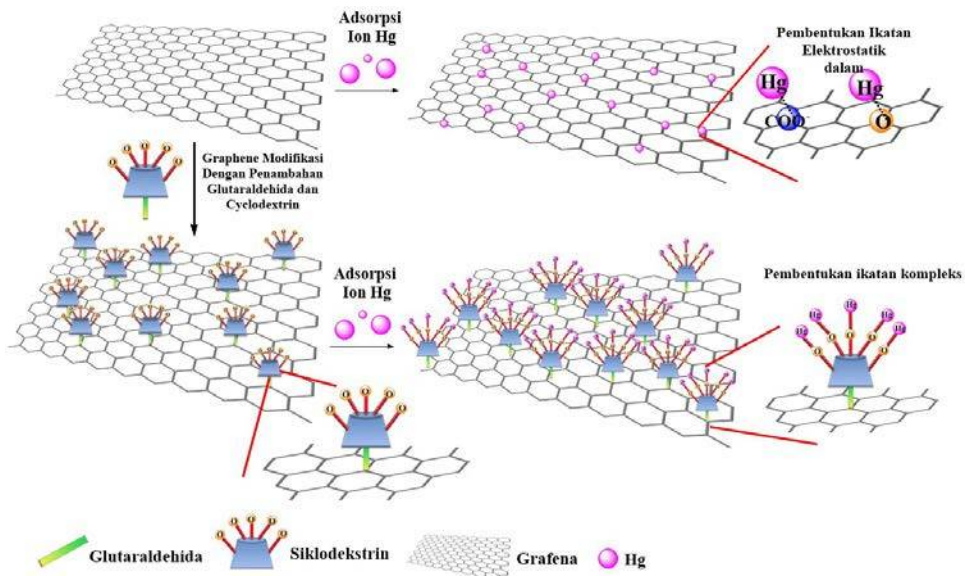
Logam berat	Adsorben	Catatan	Referensi
As(V) dan Cr(VI)	MgAl-LDH@WT	Kapasitas adsorpsi 24,9 mg/g (Cr(VI))	Zhao dkk., 2021

			dan 38,2 mg/g (As(V))	
Cd(II) dan Pb(II)	LDH/MOF		MOF yang digunakan adalah UiO-66-(Zr)-(COOH) ₂ , kapasitas penyerapan 415,3 mg/g (Cd(II)) dan 301,4 mg/g (Pb(II))	Soltani dkk., 2021
Cd(II)	3-D CaFu MOF		Adsorpsi maksimum dicapai pada pH 7,8 dan kapasitas adsorpsi 781,2 mg/g.	Singh dkk., 2021
Cd(II) dan Pb(II)	Endapan sungai	lumpur	Kapasitas adsorpsi Pb(II) 1,14 mg/g dan Cd(II) 0,98 mg/g	Fang dkk., 2021
Cd(II)	Komposit Fe-Mn-karbon-natrium alginat		Kapasitas adsorpsi 280,11 mg/g	Deng dkk., 2021
Cu(II), Zn(II), Ni(II), dan Mn(II)	SBA-15		Kapasitas adsorpsi 2,11 mmol/g (Cu(II)), 1,24 mmol/g (Zn(II)), 1,74 mmol/g(Ni(II)) dan 1,25 mmol/g(Mn(II))	Ryu dkk., 2021
Cr(VI)	UiO-66@ABs /alginat		Kapasitas adsorpsi 20 mg/g, pH optimum penyerapan 6,0	Daradmare dkk., 2021

Cr(VI)	Kulit buah naga + <i>Fusarium subglutinans</i>	Kapasitas adsorpsi 16,5 mg/g pada 30°C	Saravanan dkk., 2021b
Hg(II)	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -M ₂	Kapasitas adsorpsi 0,8 mmol/g	Luan dkk., 2021
Hg(II)	3D siklodektrin/grafin	Adsorption efisiensi 96,6%	Qiu dkk., 2019
Hg(II)	Grafen terinduksi asam fitat	Kapasitas adsorpsi maksimum tercapai pada pH 7,2 yaitu sebesar 361,01 mg/g	Tan dkk., 2018
Pb(II)	Lumpur merah termodifikasi	Modifikasi dilakukan dengan menambahkan NaOH dan koloid silika, kapasitas penyerapan 588,5 mg/g	Lyu dkk., 2021
Pb(II)	Komposit magnetik kitosan (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @CS- P)	Adsorben yang sangat selektif terhadap Pb(II), tahan asam, penyerapan maksimum terjadi pada pH 6 (124 mg/g)	Huang dkk., 2021

Pemisahan merkuri secara efektif dari air atau air limbah merupakan suatu tantangan berat untuk memastikan keamanan lingkungan, terutama jika merkuri terdapat dalam konsentrasi yang rendah. Pemisahan merkuri dalam konsentrasi rendah membutuhkan suatu adsorben dengan afinitas terhadap merkuri yang tinggi. Qiu dkk. (2019) mengembangkan suatu jenis adsorben komposit 3D yang disintesa dari 3D grafen dan β -siklodekstrin (3D CD@RGO). Karakterisasi nanokomposit menunjukkan bahwa siklodekstrin tersebar merata pada struktur pendukung 3D grafen, yang memungkinkan gugus hidroksil yang ada dapat mengikat secara langsung ion Hg(II) melalui gaya elektrostatis.

Mekanisme penyerapan Hg(II) pada komposit CD@RGO dapat dilihat pada Gambar 6.1. Hasil percobaan adsorpsi Hg(II) pada konsentrasi rendah dengan komposit CD@RGO menunjukkan perilaku yang berbeda jika konsentrasi awal Hg(II) juga berbeda. Komposit CD @ RGO memiliki efisiensi adsorpsi yang tinggi yaitu 96,6% dengan afinitas adsorpsi sebesar 172,09 L/g pada $C_e = 0,01\text{mg/L}$.

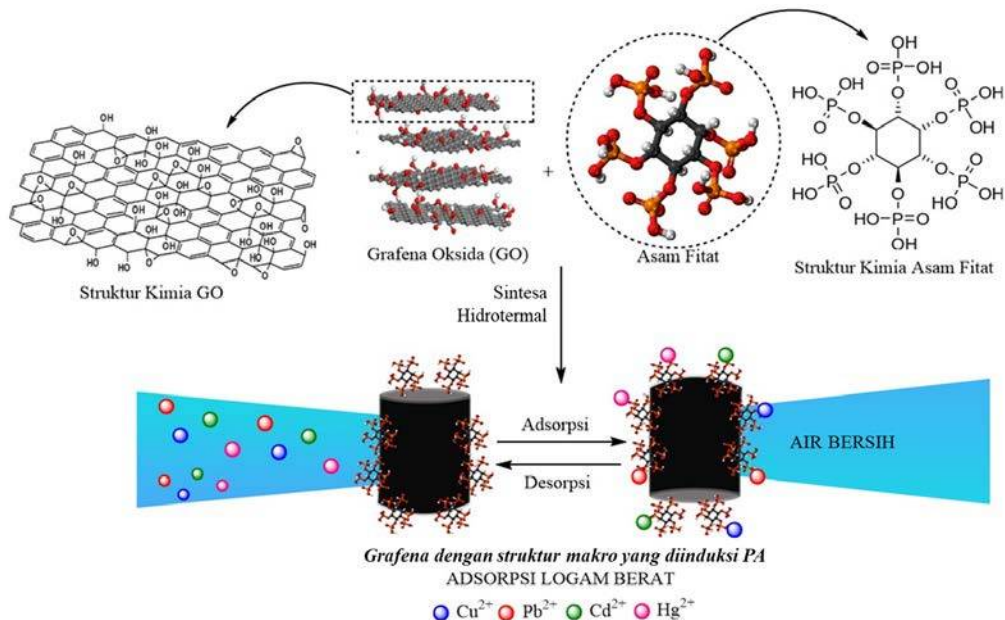


Gambar 6.1. Mekanisme adsorpsi Hg(II) pada 3D CD@RGO (digambar ulang dari Qiu dkk., 2019)

Adsorpsi maksimum terjadi pada pH 7. Gaya adsorpsi yang dominan pada CD@RGO merupakan kompleksasi hidroksil-merkuri yang merupakan interaksi elektrostatis dalam RGO.

Grafin makrostruktur yang diinduksi asam fitat (PA) disintesis dan digunakan untuk mengetahui karakteristik dan mekanisme penyerapan merkuri. Grafin berbentuk busa yang diinduksi oleh asam fitat (PAGF) memiliki luas permukaan spesifik yang besar dan bersifat ampifilik (Tan dkk., 2018). Struktur makro grafin tetap mempertahankan gugus fungsi yang mengandung oksigen setelah proses reduksi secara hidrotermal. Adanya tambahan gugus yang mengandung fosfor karena induksi oleh asam fitat juga berhasil diamati dari hasil karakterisasi dengan menggunakan FTIR. Dari hasil percobaan yang dilakukan dapat diketahui bahwa adsorpsi Hg(II) pada PAGF jauh lebih cepat daripada grafin yang berbentuk hidrogel. Model kinetik orde-dua semu dan model isoterm Langmuir dapat mewakili data kinetika dan isoterm adsorpsi

Hg(II) pada PAGF. Kapasitas adsorpsi maksimum pada pH = 7,2 untuk penyerapan Hg(II) adalah 361,01 mg/g. Mekanisme dominan untuk adsorpsi Hg(II) adalah pertukaran ion dan kompleksasi permukaan. Aplikasi nyata pada adsorpsi Hg(II) dengan PAGF dalam air sungai dan air laut menunjukkan hasil yang sangat menjanjikan, menunjukkan prospek yang menjanjikan dalam penjernihan air menggunakan PAGF. Gambar 6.2 menunjukkan mekanisme pembuatan PAGF dan penyerapan logam berat menggunakan PAGF.



Gambar 6.2. Diagram pembuatan PAGF dan adsorpsi logam berat menggunakan PAGF (digambar ulang dari Tan dkk., 2018)

6.3. Penyerapan zat warna

Pewarna telah digunakan oleh manusia sejak awal peradaban, dan semua pewarna yang digunakan berasal dari alam. Pembuatan pewarna sintetis dimulai pada tahun 1856, dan pada awal abad ke-20, pewarna sintetis hampir sepenuhnya menggantikan pewarna alami. Berdasarkan strukturnya, pewarna sintetis dapat diklasifikasikan menjadi 20-30 golongan yaitu azo (monoazo, diazo, triazo, polyazo), antrakuinon, ftalosianin, triarilmetana, diarilmetana, indigoid, azin, oksazin, thiazine, xanthene, nitro, nitroso, metin, tiazol, indamin, indofenol, lakton, aminoketon, dll.

Golongan pewarna sintetis terbesar dalam indeks warna adalah pewarna asam, dan golongan pewarna ini merupakan senyawa anionik dan sebagian

besar adalah golongan azo, antrakuinon, atau triarilmetana. Pewarna reaktif adalah pewarna dengan gugus reaktif yang membentuk ikatan kovalen dengan gugus OH^- , NH^- , atau SH yang terdapat dalam serat. Gugus reaktif seringkali berupa cincin aromatik heterosiklik yang diganti dengan klorida atau fluorida, misalnya diklorotriazin. Gugus reaktif umum lainnya adalah vinil sulphone. Kelas pewarna lainnya adalah pewarna kompleks logam, pewarna langsung, pewarna dasar, pewarna mordan; pewarna dispersi, pewarna pigmen, pewarna anionik dan pewarna ingrain, pewarna belerang, dan fluoresen.

Banyak pewarna dapat terlihat dengan jelas di air bahkan pada konsentrasi yang sangat rendah (1 ppm). Karena pewarna dirancang agar secara kimiawi dan fotolitik stabil, pewarna sangat persisten di lingkungan alami. Pelepasan pewarna karena itu dapat menimbulkan bahaya ekotoksik dan menimbulkan potensi bahaya bioakumulasi yang pada akhirnya dapat mempengaruhi manusia melalui pengangkutan melalui rantai makanan. Bergantung pada struktur kimianya, beberapa pewarna sintetis sangat beracun bagi manusia dan lingkungan.

Beberapa pewarna sintetis yang ada bersifat karsinogenik, mutagenik, atau teratogenik bagi biota air dan manusia. Paparan dalam jangka waktu lama dengan pewarna berbasis kromium dapat menyebabkan kerusakan parah pada ginjal, hati, sistem saraf pusat, dan sistem reproduksi. Pewarna azo bersifat toksik karena keberadaannya di lingkungan air akan melepaskan senyawa amina. Pewarna berbasis antrakuinon sangat tahan terhadap degradasi dan warnanya dapat pudar dalam waktu yang lama. Pewarna reaktif adalah pewarna yang sangat stabil karena struktur kimianya, dan sangat tahan terhadap biodegradasi.

Perbandingan beberapa metode pemisahan untuk menghilangkan zat warna malachite green dari suatu larutan dilakukan oleh Renita dkk. (2021). Metode yang digunakan adalah elektrolitik, adsorpsi, dan metode hibrid yang mereka kembangkan. Mereka memanfaatkan limbah pertanian yaitu biji *Eucalyptus globulus* sebagai adsorben. Metode hibrid dilakukan dalam reaktor elektrolitik tiga fase dan tiga dimensi yang dirancang dengan tegangan yang dapat divariasikan (6, 9, dan 12 V), biosorben yang digunakan berfungsi sebagai elektroda partikel. Dibandingkan dengan metode lainnya, metode hibrid memberikan efisiensi pemisahan tertinggi (99,8%) pada tegangan 12 V. Selain itu, kapasitas pemisahan zat warna meningkat dengan peningkatan tegangan, dengan waktu kontak optimal pada 15 menit. Efisiensi pemisahan malachite

green yang tinggi dengan menggunakan sistem hibrida ini dapat dikaitkan dengan efek sinergis dari sistem elektrolitik dan adsorpsi. Biosorben dapat digunakan kembali hingga sepuluh kali tanpa kehilangan efisiensi pemisahan yang berarti.

MIL-53(Al-Fe)@SiO₂ digunakan oleh Chatterjee dkk. (2021) untuk mengolah limbah yang mengandung pewarna metil biru dengan metode adsorpsi diikuti dengan degradasi fotokatalitik. Abu terbang batu bara digunakan sebagai sumber silika dalam pembuatan MIL-53(Al-Fe)@SiO₂. Dari hasil percobaan yang mereka lakukan, MIL-53(Al-Fe)@SiO₂ memiliki rekombinasi lubang elektron yang lebih lambat dibandingkan dengan MIL-53(Al) atau MIL-53(Al)@SiO₂. MIL-53-(Al-Fe)@SiO₂ mempunyai kapasitas adsorpsi maksimum terhadap metil biru sebesar 681,78 mg/g. Adanya sinar ultra-violet akan meningkatkan efisiensi pemisahan dan degradasi dari 89,34% menjadi 99,95%.

Adsorben karbohidrat berbasis polimer alami dengan gugus fungsi tertentu dapat digunakan untuk menghilangkan pewarna berbahaya dari air limbah. Kubra dkk. (2021) menggunakan tepung graham (GF) sebagai adsorben alami untuk menghilangkan zat warna kationik crystal violet (CyV) dari larutan. Mereka mempelajari berbagai parameter proses yang mempengaruhi proses adsorpsi CyV seperti pH larutan, waktu kontak, jumlah adsorben, dan pengaruh ion lain. Kapasitas adsorpsi maksimal tepung graham terhadap CyV adalah 162,33 mg/g yang dicapai pada pH 7. Lebih jauh, hasil percobaan regenerasi dengan pelarut etanol menunjukkan bahwa tidak ada kehilangan yang berarti pada gugus fungsional mereka setelah beberapa siklus proses adsorpsi.

Hidrogel bio-komposit digunakan untuk menghilangkan pewarna metilen biru dari limbah sintetis oleh Andreas dkk. (2021). Hidrogel dibuat dengan menaut silangkan senyawa-senyawa fenolik, flavonoid, dan antosianin (diekstrak dari kubis merah) dengan polimer alam alginate. Percobaan kesetimbangan dan kinetika adsorpsi metil biru pada bio-komposit hidrogel dengan memvariasikan suhu, pH larutan, dan konsentrasi awal larutan. Isoterm adsorpsi metil biru pada hidrogel mengikuti persamaan Langmuir, dan kapasitas adsorpsi tertinggi yang tercatat adalah 1442,0 mg/g pada 323 K dan pH 11,0. Sedangkan untuk persamaan kinetika adsorpsi mengikuti persamaan kinetika orde-satu semu.

Adsorpsi zat warna dengan menggunakan berbagai macam adsorben merupakan bidang penelitian yang menarik minat banyak peneliti. Puluhan ribu artikel ilmiah telah dipublikasikan dalam berbagai macam jurnal ilmiah internasional, dan ada kecenderungan mengalami peningkatan dari tahun ke

tahun. Salah satu sebab yang menarik perhatian peneliti pada bidang ini adalah untuk mencari adsorben murah namun mempunyai kemampuan adsorpsi yang tinggi. Beberapa penelitian terbaru tentang adsorpsi pewarna pada berbagai macam adsorben adalah sebagai berikut:

- Adsorpsi acid fuchsine dan acid orange II pada Silika berserat KCC-1 terfungsionalisasi (Soltani dkk., 2021b).
- Adsorpsi crystal violet pada nano-komposit hidrogel akrilamid/grafin oksida yang diikat dengan natrium alginat (Pashaei-Fakhri dkk., 2021).
- Adsorpsi pewarna biru hijau dengan menggunakan biochar (Ramesh dkk., 2021).
- Adsorpsi congo red dengan menggunakan selulosa – grafir (González-López dkk., 2021).
- Adsorpsi direct yellow 50 dengan menggunakan zeolit (Alabbad, 2021).
- Adsorpsi dan fotodegradasi metil biru dengan PAni(CA)/magnetik besi oksida (Alves dkk., 2021).
- Adsorpsi Congo red dengan karbon aktif dari bahan lignoselulosa (Achour dkk., 2021).
- Adsorpsi Rhodamin B dengan menggunakan nano-komposit NiO/SiO₂ (Rubab dkk., 2021).
- Adsorpsi reactive red 198 dengan zeolite termodifikasi selulosa nanofiber dan magnetic nanopartikel (Salari dkk., 2021).
- Adsorpsi metil biru dengan α -MnO₂ nanorods (Mathew dan Saravanakumar, 2021).
- Adsorpsi acid blue 113 dengan menggunakan Fe₃O₄ nanopartikel (Pai dkk., 2021).

6.4. Penyerapan pestisida

Pestisida adalah senyawa yang digunakan untuk membunuh, mengusir, atau mengendalikan kehidupan tumbuhan atau hewan tertentu yang dianggap sebagai hama. Pestisida meliputi herbisida, insektisida, fungisida, desinfektan, dan rodentisida. Pestisida diklasifikasikan berdasarkan sumber asalnya yaitu pestisida kimia dan biopestisida. Biopestisida bekerjanya sangat spesifik terhadap hama sasaran, sedangkan pestisida kimia tidak spesifik dan menyasar pada sebagian besar organisme termasuk yang bukan sasaran. Biopestisida ramah lingkungan karena tidak terlalu beracun, mudah terurai, dan dibutuhkan dalam jumlah kecil. Biopestisida juga tidak begitu rentan terhadap modifikasi genetik pada populasi tanaman. Pestisida kimia sangat sering menyebabkan

pencemaran lingkungan karena beracun dan sebagian jenis tidak dapat terurai secara alami. Pestisida kimia dibagi lagi menjadi organoklorin, organofosfat, karbamat, dan piretroid (Abubakar dkk., 2019).

Pestisida bekerja melalui beberapa mekanisme. Beberapa di antaranya disebut zat pengatur pertumbuhan karena merangsang atau memperlambat pertumbuhan hama, sedangkan yang bersifat penolak dikenal untuk mengusir hama, dan atraktan menarik hama atau kemosterilans, yang mensterilkan hama. Pestisida dengan berbagai macam fungsi dan digunakan untuk mengendalikan lebih dari satu golongan hama sulit untuk diklasifikasikan (Abubakar dkk., 2019).

Penggunaan pestisida secara terus menerus telah meningkatkan masalah pencemaran lingkungan setiap kali pestisida digunakan untuk pengelolaan hama. Masuknya pestisida secara terus menerus ke dalam badan air bersama air irigasi dan air hujan menyebabkan pencemaran yang parah. Pestisida yang tidak bisa terbiodegradasi akan terakumulasi di tubuh tumbuhan dan hewan yang menyebabkan ketidakstabilan di sepanjang rantai makanan dan ketidakseimbangan yang parah dalam ekosistem, yang akan menyebabkan kerusakan keanekaragaman hayati.

Adsorpsi asam 2,4-diklorofenoksiasetat dari limbah sintesis telah banyak dilakukan oleh para peneliti (Binh and Nguyen, 2020; Brito dkk., 2020; Luo dkk., 2021; Georgin dkk., 2021; Salomón dkk., 2021; Vieira dkk., 2021; Wu dkk., 2021; Zadeh dkk., 2021). Asam 2,4-diklorofenoksiasetat adalah herbisida yang paling banyak digunakan untuk membasmi atau mencegah hama dan gulma berdaun lebar. Herbisida ini mempunyai efek yang sangat buruk bagi Kesehatan manusia. Herbisida ini menyebabkan cacat intelektual, keguguran, kegagalan sistem saraf pusat, kegagalan hati, kerusakan telinga, dan efek teratogenik dan karsinogenik lainnya.

Penggunaan komposit polietilenimina/lignin untuk penyerapan asam 2,4-diklorofenoksiasetat dipelajari oleh Wu dkk. (2021). Dengan struktur berpori dan mempunyai banyak gugus fungsional, maka komposit dengan mudah dapat menyerap asam 2,4-diklorofenoksiasetat pada rentang pH yang luas (4-10). Kapasitas adsorpsi maksimum diperoleh pada suhu 45°C yaitu sebesar 909,09 mg/g. Isoterm adsorpsi asam 2,4-diklorofenoksiasetat mengikuti persamaan Langmuir, dan untuk kinetika reaksi mengikuti persamaan kinetika orde-dua semu. Beberapa mekanisme adsorpsi yang terlibat pada penyerapan herbisida ini pada komposit adalah interaksi elektrostatis, van der Waals, ikatan hidrogen, dan interaksi $\pi - \pi$.

Beberapa pestisida yang banyak dipelajari untuk percobaan adsorpsi dengan menggunakan berbagai macam adsorben (Ighalo dkk., 2021) dapat dilihat pada Tabel 6.3.

Tabel 6.3. Adsorpsi pestisida pada berbagai macam adsorben

Pestisida	Pengaruh pada manusia	Adsorben	Referensi
Ametryn (herbisida)	Muntah, diare, mual, mengeluarkan air liur berlebihan, kelemahan otot, dan kanker	Bentonit	Shattar dkk., 2020
		Bunga typha latifoli	Tolcha dkk., 2020
		Tanah liat	Manzotti dan dos Santos, 2019
Amitrole (herbisida)	Diare, kulit kemerahan, hidung berdarah, dan mual	Tanah	Tazi dkk., 2018
		Montmorillonit terfungsionalisasi surfaktan	Gu dkk., 2015
Aldrin (organoklorin insektisida)	Karsinogenik, menyebabkan penurunan imun tubuh, merusak endokrin, sistem saraf, dan jantung	Limbah cangkang siput laut	Bakka dkk., 2018
		Karbon aktif	Aldeguer Esquerdo dkk., 2021
Atrazine (herbisida)	Memperlambat perkembangan seksual dan embrio serta pubertas pada manusia dan hewan	Komposit alginat/Fe/C	Lei dkk., 2021
		Grafin oksida (lembaran nano)	de Souza Antônio dkk., 2021
		Leonardite biochar	Sakulthaew dkk., 2021
		Tanah	Paszko dkk., 2020

Bentazon (herbisida)	Menyebabkan iritasi kulit, mata, mual, kehilangan kesadaran, dan kesulitan bernafas	Biochar Silika terfungsionalisasi	Ponnam dkk., 2020 Spaltro dkk., 2019
Boscalid (fungisida)	Pada konsentrasi rendah tidak ada potensi nyata bagi kesehatan manusia	Biochar dari kayu, limbah kopi	Loffredo dan Parlavecchia, 2021
Carbaryl (insektisida)	Menyebabkan terjadinya mutagenik pada manusia meskipun pada konsentrasi yang sangat rendah	Magnetik karbon nanotube Karbon aktif	Khaghani dkk., 2020 Alves dkk., 2020
Deltametrin (insektisida)	Menyebabkan alergi dan asma pada manusia	Karbon aktif Magnetik nanokomposit Organo bentonit	Alves dkk., 2018 Fierascu dkk., 2020 Ahmad dan yasin, 2018
Diazinon (insektisida)	Menyebabkan gangguan saraf, neuropati, komplikasi neurologis	Tanah liat/grafin oksida/Fe ₃ O ₄ Fe/kitosan Kaolin	Sohrabi dkk., 2021 Farhadi dkk., 2021 Tilaki dkk., 2020
Diquat (herbisida)	Menyebabkan kegelisahan, iritasi pada mata dan kulit, disorientasi, dan kegagalan sistem saraf pusat	Grafit karbon nitrida Biosorben <i>Heracleum</i> <i>Persicum</i>	Liang dkk., 2021 Mehmandost dkk., 2020
Diuron (herbisida)	Menyebabkan iritasi kulit dan mata	Biochar dari jerami padi serat karbon aktif Tanah pertanian	Dan dkk., 2021 de Camargo dkk., 2021 Muendo dkk., 2021

Fenuron (herbisida)	Menyebabkan iritasi saluran pernafasan, mata, kulit, mual, sakit perut, diare	Karbon nanotube	Ali dkk., 2019
Glyphosate (herbisida)	Menyebabkan iritasi kulit dan mata, dapat menyebabkan kematian pada dosis tinggi	Magnetik kitosan Karbon nanotube terimpregnasi dengan nanopartikel logam Kalsium hidroksiapatit	Soares dkk., 2021 Diel dkk., 2021 Sen dkk., 2021
Imidacloprid (insektisida)	Pada konsentrasi tinggi menyebabkan disorientasi dan mengantuk berkepanjangan	CaFu MOF Biochar dari Jerami dan koran	Singh dkk., 2021 Zhang dkk., 2021e
Isoproturon (herbisida)	Menyebabkan kerusakan limpa, hati, ginjal, dan testis Merupakan senyawa karsinogenik,	Karbon aktif Norit SA2 Biopolimer - <i>organoclay</i> Biochar dari jerami padi	Elazabi dkk., 2021 Narayanan dkk., 2020 Dan dkk., 2021
Linuron (herbisida)	menyebabkan timbulnya tumor, berbahaya bagi organ reproduksi, menyebabkan kegagalan fungsi hati	Karbon aktif Norit SA2 Zeolit + karbon aktif	Elazabi dkk., 2021 Sirival dkk., 2020
Metribuzin (herbisida)	Pada konsentrasi tinggi menyebabkan kegagalan kerja hati dan kelenjar tiroid	Kitosan – kalsit dari limbah udang Biochar dari kayu, limbah kopi	Borja-Urzola dkk., 2021 Loffredo dan Parlavecchia, 2021

Prometrin (herbisida)	Pada konsentrasi rendah tidak ada potensi nyata bagi kesehatan manusia, pada konsentrasi tinggi menyebabkan turunnya berat tubuh	Kitosan – kalsit dari limbah udang	Borja-Urzola dkk., 2021
Terbutilazin	Menyebabkan penurunan berat badan serta penurunan berat timus, ginjal dan hati	Kitosan – kalsit dari limbah udang	Borja-Urzola dkk., 2021

Adsorben murah dengan kapasitas adsorpsi tinggi dan ramah lingkungan sangat dibutuhkan untuk proses adsorpsi berbagai macam limbah. Kemampuan adsorpsi kitosan – kalsit dari limbah udang untuk menyerap tiga macam herbisida jenis triazin (metribuzin, prometrin, dan terbutilazin) telah dipelajari oleh Borja-Urzola dkk. (2021). Proses adsorpsi dilakukan secara batch dengan variabel proses jumlah adsorben (10 – 100 mg), konsentrasi awal (1 – 100 mg/L), pH larutan (3 – 11), dan waktu kontak (0 – 120 menit). Pada pH di bawah 5 dan di atas 9, kemampuan adsorpsi kitosan – kalsit terhadap ketiga jenis herbisida menurun karena gaya repulsive yang timbul antara adsorben dan adsorbat. Adsorpsi maksimum dicapai pada pH 7. Adsorpsi triazin tidak hanya bergantung pada gugus amino, tetapi juga gugus –OH dari cincin piranosa dan ikatan tunggal NH–CO–CH₃ dari bagian polimer yang berlanjut tanpa deasetilasi.

Daftar Pustaka

- Abbasi, A.R., Karimi, M., Daasbjerg, K. Efficient removal of crystal violet and methylene blue from wastewater by ultrasound nanoparticles Cu-MOF in comparison with mechanosynthesis method. *Ultrasonic Sonochemistry* **37** (2017) 182-191.
- Abd El Salam, H.M., Zaki, T. Removal of hazardous cationic organic dyes from water using nickel-based metal-organic frameworks. *Inorganica Chimica Acta* **471** (2018) 203-210.
- Abdullah, M.I., Öztürk, A., Bayol, E. Biosorption of astrazon red dye by the bacterium *Rhodopseudomonas* sp. strain 51ATA. *Environmental Earth Sciences* **80** (2021) 49.
- Abubakar, Y., Tijjani, H., Egbuna, C., Adetunji, C.O., Kala, S., Kryeziu, T.L., Patrick-Iwuanyanwu, K.C. Pesticides, history, and classification. *Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control*, 2019, 29-42.
- Abukhadra, M.R., Adli, A., El-Sherbeeney, A.M., Ahmed Soliman, A.T., Abd Elgawad, A.E.E. Promoting the decontamination of different types of water pollutants (Cd^{2+} , safranin dye, and phosphate) using a novel structure of exfoliated bentonite admixed with cellulose nanofiber. *Journal of Environmental Management* **273** (2020) 111130.
- Achour, Y., Bahsis, L., Ablouh, E.-H., (...), Laamari, M.R., Haddad, M.E. Insight into adsorption mechanism of Congo red dye onto Bombax Buonopozense bark Activated-carbon using Central composite design and DFT studies. *Surfaces and Interfaces* **23** (2021) 100977.
- Ahad, R.I.A., Syiem, M.B., Rai, A.N. Cd(II) sorption by *Nostoc* sp. JRD1: Kinetic, thermodynamic and isotherm studies. *Environmental Technology and Innovation* **21** (2021) 101283.
- Ahmad, S., Yasin, K. Removal of Organic Pollutants by Using Surfactant Modified Bentonite. *Journal of the Chemical Society of Pakistan* **40** (2018) 447-456.
- Ahmed, I., Adhikary, K.K., Kim, K., Ahn, W.-S. Aqueous adsorption of sulfamethoxazole on an N-doped zeolite beta-templated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* **582** (2021) 467-477.

- Akar, T., Kurşunlu, G., Celik, S., Akar, S.T. Immobilized *Mucor plumbeus* on sepiolite support: A potential decolorization agent suitable for batch and continuous mode water treatment. *Journal of Cleaner Production* **294** (2021) 126283.
- Alabbad, E.A. Efficacy assessment of natural zeolite containing wastewater on the adsorption behaviour of Direct Yellow 50 from; equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry* **14** (2021) 103041.
- Aldeguer Esquerdo, A., Sentana Gadea, I., Varo Galvañ, P.J., Prats Rico, D. Efficacy of atrazine pesticide reduction in aqueous solution using activated carbon, ozone and a combination of both. *Science of the Total Environment* **764** (2021) 144301.
- Ali, I., Alharbi, O.M.L., AlOthman, Z.A., Al-Mohaimed, A.M., Alwarthan, A. Modeling of fenuron pesticide adsorption on CNTs for mechanistic insight and removal in water. *Environmental Research* **170** (2019) 389-397.
- Alkurdi, S.S.A., Al-Juboori, R.A., Bundschuh, J., Bowtell, L., Marchuk, A. Inorganic arsenic species removal from water using bone char: A detailed study on adsorption kinetic and isotherm models using error functions analysis. *Journal of Hazardous Materials* **405** (2021) 124112.
- Alves, F.H.D.O., Araújo, O.A., de Oliveira, A.C., Garg, V.K. Preparation and characterization of PAni(CA)/Magnetic iron oxide hybrids and evaluation in adsorption/photodegradation of blue methylene dye. *Surfaces and Interfaces* **23** (2021) 100954.
- Alves, A.A.A., da Luz, A.D., Tones, A.R.M., Nonato, T.C.M., Ruiz, G.L.O., Sens, M.L. Removal of carbamate insecticides from drinking water through a fixed bed column of granular activated carbon: A thermodynamic, kinetic and equilibrium study of multicomponent adsorption. *Desalination and Water Treatment* **108** (2018) 171-182.
- Alwared, A.I., Al-Musawi, T.J., Muhaisn, L.F., Mohammed, A.A. The biosorption of reactive red dye onto orange peel waste: a study on the isotherm and kinetic processes and sensitivity analysis using the artificial neural network approach. *Environmental Science and Pollution Research* **28** (2021) 2848-2859.
- An, Q., Deng, S.-M., Zhao, B., Li, Z., Xu, J., Song, J.-L. Simultaneous denitrification and hexavalent chromium removal by a newly isolated *Stenotrophomonas maltophilia* strain W26 under aerobic conditions. *Environmental Chemistry* **18** (2021) 20-30.
- Andreas, A., Winata, Z.G., Santoso, S.P., Angkawijaya, A.E., Yuliana, M., Soetaredjo, F.E., Ismadji, S., Hsu, H.-Y., Go, A.W., Ju, Y.-H. Biocomposite

- hydrogel beads from glutaraldehyde-crosslinked phytochemicals in alginate for effective removal of methylene blue. *Journal of Molecular Liquids* **329** (2021) 115579.
- Andrunik, M., Bajda, T. Modification of bentonite with cationic and nonionic surfactants: Structural and textural features. *Materials* **12** (2019) 3772.
- Angkawijaya, A.E., Santoso, S.P., Bundjaja, V., Soetaredjo, F.E., Gunarto, C., Ayucitra, A., Ju, Y.-H., Go, A.W., Ismadji, S. Studies on the performance of bentonite and its composite as phosphate adsorbent and phosphate supplementation for plant. *Journal of Hazardous Materials* **399** (2020) 123130.
- Ahammad, N.A., Zulkifli, M.A., Ahmad, M.A., Hameed, B.H., Mohd Din, A.T. Desorption of chloramphenicol from ordered mesoporous carbon-alginate beads: Effects of operating parameters, and isotherm, kinetics, and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9** (2021) 105015.
- Ahmad, K., Shah, H.-U.-R., Ashfaq, M., Shah, S.S.A., Hussain, E., Naseem, H.A., Parveen, S., Ayub, A. Effect of metal atom in zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8 & 67) for removal of Pb²⁺ & Hg²⁺ from water. *Food and Chemical Toxicology* **149** (2021) 112008.
- Alkurdi, S.S.A., Al-Juboori, R.A., Bundschuh, J., Bowtell, L., Marchuk, A. Inorganic arsenic species removal from water using bone char: A detailed study on adsorption kinetic and isotherm models using error functions analysis. *Journal of Hazardous Materials* **405** (2021) 124112.
- Allen, F.J., Truscott, C.L., Welbourn, R.J.L., Clarke, S.M. Influence of surfactants on a pre-adsorbed cationic layer: Removal and modification. *Journal of Colloid and Interface Science* **588** (2021) 427-435.
- Alves, A.A.D.A., Ruiz, G.L.D.O., Nonato, T.C.M., Pelissari, C., Dervanoski, A., Sens, M.L. Combined microfiltration and adsorption process applied to public water supply treatment: water quality influence on pesticides removal. *Environmental Technology* **41** (2020) 2382-2392.
- Arabkhani, P., Javadian, H., Asfaram, A., Ateia, M. Decorating graphene oxide with zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) and pseudo-boehmite offers ultra-high adsorption capacity of diclofenac in hospital effluents. *Chemosphere* **271** (2021) 129610.
- Arora, C., Soni, S., Sahu, S., Mittal, J., Kumar, P., Bajpai, P.K. Iron based metal organic framework for efficient removal of methylene blue dye from industrial waste. *Journal of Molecular Liquids* **284** (2019) 343-352.
- Asimakopoulos, G., Baikousi, M., Kostas, V., Papantoniou, M., Bourlinos, A.B., Zbořil, R., Karakassides, M.A., Salmas, C.E. Nanoporous activated

- carbon derived via pyrolysis process of spent coffee: Structural characterization. investigation of its use for hexavalent chromium removal. *Applied Sciences* **10** (2020) 8812.
- Ashna, P., Heydari, R. Removal of reactive red 198 from aqueous solutions using modified clay: Optimization, kinetic and isotherm. *Journal of the Chilean Chemical Society* **65** (2020) 4958-4961.
- Azad, F.N., Ghaedi, M., Dashtian, K., Hajati, S., Pezeshkpour, V. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of activated carbon–HKUST-1-MOF hybrid for efficient simultaneous ultrasound-assisted removal of ternary organic dyes and antibacterial investigation: taguchi optimization. *Ultrasound Sonochemistry* **31** (2016) 383-393.
- Bachmann, S.A.L., Calvete, T., Féris, L.A. Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Science of the Total Environment* **767** (2021) 144229.
- Bagherzadeh, S.B., Kazemeini, M., Mahmoodi, N.M. A study of the DR23 dye photocatalytic degradation utilizing a magnetic hybrid nanocomposite of MIL-53 (Fe)/CoFe₂O₄: facile synthesis and kinetic investigations. *Journal of Molecular Liquids* **301** (2020) 112427.
- Bansal, R.C., Goyal, M. Activated carbon adsorption. Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
- Bentaleb, K., Bouberka, Z., Chinoune, K., Nadim, A., Maschke, U. Enhanced adsorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution using modified low-cost Algerian geomaterial. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **80** (2017) 578-588.
- Baigorria, E., Cano, L.A., Sanchez, L.M., Alvarez, V.A., Ollier, R.P. Bentonite-composite polyvinyl alcohol/alginate hydrogel beads: Preparation, characterization and their use as arsenic removal devices. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* **14** (2020) 100364.
- Bakka, A., Taleb, M.A., Saffaj, N., Laknifli, A., Mamouni, R., Benlhachemi, A., Bakiz, B., Diane, Y. Patellidae shells waste as a biosorbent for the removal of aldrin pesticide from aqueous solutions. *Journal of Engineering Science and Technology* **13** (2018) 925-942.
- Bao, T., Dantie, M.M., Wei, W., Phong Vo, H.N., Nguyen, K.H., Hosseinzadeh, A., Cho, K., Yu, Z.M., Jin, J., Wei, X.L., Wu, K., Frost, R.L., Ni, B.-J. Simultaneous adsorption and degradation of bisphenol A on magnetic illite clay composite: Eco-friendly preparation, characterizations, and catalytic mechanism. *Journal of Cleaner Production* **287** (2021) 125068.

- Basiony, M.S., Gaber, S.E., Ibrahim, H., Elshehy, E.A. Synthesis and characterization of Al-pillared bentonite for remediation of chlorinated pesticide-contaminated water. *Clays and Clay Minerals* **68** (2020) 197-210.
- Bedia, J., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodríguez, J.J., Belver, C. Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl₃. *Journal of Carbon Research* **6** (2020) 21.
- Bello, M.O., Abdus-Salam, N., Adekola, F.A., Pal, U. Isotherm and kinetic studies of adsorption of methylene blue using activated carbon from ackee apple pods. *Chemical Data Collections* **31** (2021) 100607.
- Binh, Q.A., Nguyen, H.-H. Investigation the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on corn cob biochar. *Bioresource Technology Reports* **11** (2020) 100520.
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research* **18** (1984) 1501–1507.
- Borja-Urzola, A.-D.-C., García-Gómez, R.S., Bernal-González, M., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.-D.-C. Chitosan-calcite from shrimp residues: A low-cost adsorbent for three triazines removal from aqueous media. *Materials Today Communications* **26** (2021) 102131.
- Borghei, S.A., Zare, M.H., Ahmadi, M., Sadeghi, M.H., Marjani, A., Shirazian, S., Ghadiri, M. Synthesis of multi-application activated carbon from oak seeds by KOH activation for methylene blue adsorption and electrochemical supercapacitor electrode. *Arabian Journal of Chemistry* **14** (2021) 102958.
- Brazil, T.R., Gonçalves, M., Junior, M.S.O., Rezende, M.C. A statistical approach to optimize the activated carbon production from Kraft lignin based on conventional and microwave processes. *Microporous and Mesoporous Materials* **308** (2020) 110485.
- Brito, G.M., Roldi, L.L., Schetino, M.Â., Checon Freitas, J.C., Cabral Coelho, E.R. High-performance of activated biocarbon based on agricultural biomass waste applied for 2,4-D herbicide removing from water: adsorption, kinetic and thermodynamic assessments. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* **55** (2020) 767-782.
- Borthakur, P., Aryafard, M., Zara, Z., David, Minofar, B., Das, M.R., Vithanage, M. Computational and experimental assessment of pH and specific ions on the solute solvent interactions of clay-biochar composites towards tetracycline adsorption: Implications on wastewater treatment. *Journal of Environmental Management* **283** (2021) 111989.

- Bu, H., Liu, D., Yuan, P., Zhou, X., Liu, H., Song, H., Zhang, B. Ethylene glycol monoethyl ether adsorption by interlayer montmorillonite-organic matter complexes: Dependence on the organic matter content and its alkyl chain length. *Applied Clay Science* **180** (2019) 105190.
- Burgos Castellanos, A.E., Ribeiro-Santos, T.A., Lago, R.M. Porous expanded vermiculite containing intercalated cetyltrimethylammonium: a versatile sorbent for the hormone ethinylestradiol from aqueous medium. *International Journal of Environmental Science and Technology* **16** (2019) 2877-2884.
- Cai, K., Zheng, M., Xu, H., Zhu, Y., Zhang, L., Zheng, B. Gellan gum/graphene oxide aerogels for methylene blue purification. *Carbohydrate Polymers* **257** (2021) 117624.
- Cao, X.-Q., Wang, X., Chen, M., Xiao, F., Huang, Y.-M., Lyu, X.-J. Synthesis of nanoscale zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) using reverse micro-emulsion for Congo red adsorption. *Separation and Purification Technology* **260** (2021) 118062.
- Capsoni, D., Guerra, G., Puscalau, C., Maraschi, F., Bruni, G., Monteforte, F., Profumo, A., Sturini, M. Zinc based metal-organic frameworks as ofloxacin adsorbents in polluted waters: Zif-8 vs. zn3(btc)2. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **18** (2021) 1433.
- Chandra, I.K., Ju, Y.H., Ayucitra, A., Ismadji, S. Evans blue removal from wastewater by rarasaponin-bentonite. *International Journal of Environmental Science and Technology* **10** (2013) 359-370.
- Chandra, T.C., Mirna, M.M., Sudaryanto, Y., Ismadji, S. Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics. *Chemical Engineering Journal* **127** (2007) 121-129.
- Chao, S.-J., Chung, K.-H., Lai, Y.-F., Lai, Y.-K., Chang, S.-H. Keratin particles generated from rapid hydrolysis of waste feathers with green DES/KOH: Efficient adsorption of fluoroquinolone antibiotic and its reuse. *International Journal of Biological Macromolecules* **173** (2021) 211-218.
- Chatterjee, A., Jana, A.K., Basu, J.K. Silica supported binary metal organic framework for removing organic dye involving combined effect of adsorption followed by photocatalytic degradation. *Materials Research Bulletin* **138** (2021) 111227.
- Chen, T., Da, T., Ma, Y. Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant. *Journal of Molecular Liquids* **322** (2021) 114980.

- Chen, Z., Pan, K. Enhanced removal of Cr(VI) via in-situ synergistic reduction and fixation by polypyrrole/sugarcane bagasse composites. *Chemosphere* **272** (2021) 129606.
- Coombs, D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E., Vezzalini, G. Recommended Nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and minerals name. *The Canadian Mineralogist* **35** (1997) 1571-1606.
- Cuccarese, M., Brutti, S., De Bonis, A., Teghil, R., Mancini, I.M., Masi, S., Caniani, D. Removal of diclofenac from aqueous solutions by adsorption on thermo-plasma expanded graphite. *Scientific Reports* **11** (2021) 3427.
- Dabrowsky, A. Adsorption – from theory to practice. *Advance in Colloid and Interface Science* **93** (2001) 135-224.
- Dan, Y., Ji, M., Tao, S., Luo, G., Shen, Z., Zhang, Y., Sang, W. Impact of rice straw biochar addition on the sorption and leaching of phenylurea herbicides in saturated sand column. *Science of the Total Environment* **769** (2021) 144536.
- Danesh, N., Ghorbani, M., Marjani, A. Separation of copper ions by nanocomposites using adsorption process. *Scientific Reports* **11** (2021) 1676.
- Daradmare, S., Xia, M., Le, V.N., Kim, J., Park, B.J. Metal–organic frameworks/alginate composite beads as effective adsorbents for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution. *Chemosphere* **270** (2021) 129487.
- Deng, J., Cheng, Y., Liu, M., Tu, B., Xue, S., Tao, H. Fe-Mn co-embed carbon spheres for aqueous divalent Cd removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **612** (2021) 126013.
- de Camargo L.B.N., Tonial dos Santos, T.R., Marcuzzo, J.S., Bergamasco, R. Facile filtration system to remove Diuron in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **404** (2021) 124163.
- De Oliveira, T., Boussafir, M., Fougère, L., Destandau, E., Sugahara, Y., Guégan, R. Use of a clay mineral and its nonionic and cationic organoclay derivatives for the removal of pharmaceuticals from rural wastewater effluents. *Chemosphere* **259** (2020) 127480.
- de Souza, R.M., Quesada, H.B., Cusioli, L.F., Fagundes-Klen, M.R., Bergamasco, R. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) by agro-industrial by-product with chemical and thermal

- modification: Adsorption studies and mechanism. *Industrial Crops and Products* **161** (2021) 113200.
- de Souza Antônio, R., Guerra, A.C.S., de Andrade, M.B., (...), Bergamasco, R., Vieira, A.M.S. Application of graphene nanosheet oxide for atrazine adsorption in aqueous solution: synthesis, material characterization, and comprehension of the adsorption mechanism. *Environmental Science and Pollution Research* **28** (2021) 5731-5741.
- Dias, D., Don, D., Jandosov, J., Bernardo, M., Pinto, F., Fonseca, I., Sanches, A., Caetano, P.S., Lyubchyk, S., Lapa, N. Highly efficient porous carbons for the removal of W(VI) oxyanion from wastewaters. *Journal of Hazardous Materials* **412** (2021) 125201.
- Diel, J.C., Franco, D.S.P., Nunes, I.D.S., Pereira, H.A., Moreira, K.S., De L. Burgo, T.A., Foletto, E.L., Dotto, G.L. Carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles and their application as an adsorbent for the glyphosate removal in an aqueous matrix. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9** (2021) 105178.
- Do, D.D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. Imperial College Press, London, 1998.
- Dou, X., Keywanlu, M., Tayebbe, R., Mahdavi, B. Simulation of adsorption and release of doxepin onto ZIF-8 including in vitro cellular toxicity and viability. *Journal of Molecular Liquids* **329** (2021) 115557.
- Ediati, R., Setyani, M.A., Sulistiono, D.O., Santoso, E., Hartanto, D., Al Bakri Abdullah, M.M. Optimization of the use of mother liquor in the synthesis of HKUST-1 and their performance for removal of chromium (VI) in aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering* **39** (2021) 101670.
- Egbosiuba, T.C., Abdulkareem, A.S., Kovo, A.S., Afolabi, E.A., Tijani, J.O., Bankole, M.T., Bo, S., Roos, W.D. Adsorption of Cr(VI), Ni(II), Fe(II) and Cd(II) ions by KIAgNPs decorated MWCNTs in a batch and fixed bed process. *Scientific Reports* **11** (2021) 75.
- Elazabi, M., Draskovic, B., Novakovic, M., Mihajlovic, I., Hgeig, A. Adsorption of linuron and isoproturon pesticides on commercial activated carbon, norit SA2. *Fresenius Environmental Bulletin* **30** (2021) 1030-1043.
- El-Idreesy, T.T., Khoshala, O., Firouzi, A., Elazab, H.A. Equilibrium and kinetic study on the biosorption of trypan blue from aqueous solutions using avocado seed powder. *Biointerface Research in Applied Chemistry* **11** (2021) 11042-11053.

- El-Kousy, S.M., El-Shorbagy, H.G., El-Ghaffar, M.A.A. Chitosan/montmorillonite composites for fast removal of methylene blue from aqueous solutions. *Materials Chemistry and Physics* **254** (2020) 123236.
- Elleuch, J., Ben Amor, F., Chaaben, Z., Frikha, F., Michaud, P., Fendri, I., Abdelkafi, S. Zinc biosorption by *Dunaliella* sp. AL-1: Mechanism and effects on cell metabolism. *Science of the Total Environment* **773** (2021) 145024.
- Embaby, M.S., Elwany, S.D., Setyaningsih, W., Saber, M.R. The adsorptive properties of UiO-66 towards organic dyes: a record adsorption capacity for the anionic dye Alizarin Red S. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **26** (2018) 731-739.
- Eslinger, E., Pevear, D. Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers. SEPM Short Course Notes no. 22. Tulsa: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 1988.
- Eze, S.I., Akpomie, K.G., Ezekoye, O.M., Chukwujindu, C.N., Ojo, F.K., Ani, J.U., Ujam, O.T. Antibiotic Adsorption by Acid Enhanced Dialium guineense Seed Waste. *Arabian Journal for Science and Engineering* **46** (2021) 309-324.
- Fan, Q., Yang, Y., Hao, Y., Zhao, X., Feng, Y. Preparation of three-dimensional PANI/GO for the separation of Hg(II) from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids* **212** (2015) 557-562.
- Fan, S., Qu, Y., Yao, L., (...), He, Z., Bai, C. MOF-derived cluster-shaped magnetic nanocomposite with hierarchical pores as an efficient and regenerative adsorbent for chlortetracycline removal. *Journal of Colloid and Interface Science* **586** (2021) 433-444.
- Fang, Q., Chen, Z., Zheng, J., Zhu, Z. Comparison of Pb(II) and Cd(II) micro-interfacial adsorption on fine sediment in the Pearl River Basin, China. *International Journal of Sediment Research* **36** (2021) 401-418.
- Farhadi, S., Sohrabi, M.R., Motiee, F., Davallo, M. Organophosphorus Diazinon Pesticide Removing from Aqueous Solution by Zero-Valent Iron Supported on Biopolymer Chitosan: RSM Optimization Methodology. *Journal of Polymers and the Environment* **29** (2021) 103-120.
- Fierascu, I., Dima, S.O., Avramescu, S.M., Caloian, F., Fierascu, R.C. Facile removal of pesticides from aqueous solutions using magnetic nanocomposites II. Adsorption experiments and kinetic study. *Revista de Chimie* **71** (2020) 213-219.
- Flores, F.M., Undabeytia, T., Morillo, E., Torres Sánchez, R.M. Technological applications of organo-montmorillonites in the removal of pyrimethanil

- from water: adsorption/desorption and flocculation studies. *Environmental Science and Pollution Research* **24** (2017) 14463-14476.
- Francoeur, M., Ferino-Pérez, A., Yacou, C., Jean-Marius, C., Emmanuel, E., Chérémond, Y., Jauregui-Haza, U., Gaspard, S. Activated carbon synthesized from Sargassum (sp) for adsorption of caffeine: Understanding the adsorption mechanism using molecular modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9** (2021) 104795.
- Gamal, R., Rizk, S.E., El-Hefny, N.E. The adsorptive removal of Mo(VI) from aqueous solution by a synthetic magnetic chromium ferrite nanocomposite using a nonionic surfactant. *Journal of Alloys and Compounds* **853** (2021) 157039.
- Georgin, J., Franco, D.S.P., Schadeck Netto, M., Allasia, D., Foletto, E.L., Oliveira, L.F.S., Dotto, G.L. Transforming shrub waste into a high-efficiency adsorbent: Application of Physalis peruvian chalice treated with strong acid to remove the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9** (2021) 104574.
- Ghosh, A., Das, G. Green synthesis of Sn (II)-BDC MOF: preferential and efficient adsorption of anionic dyes. *Microporous and Mesoporous Materials* **297** (2020) 110039.
- Ghosh, I., Kar, S., Chatterjee, T., Bar, N., Das, S.K. Removal of methylene blue from aqueous solution using Lathyrus sativus husk: Adsorption study, MPR and ANN modelling. *Process Safety and Environmental Protection* **149** (2021a) 345-361.
- Ghosh, I., Kar, S., Chatterjee, T., Bar, N., Das, S.K. Adsorptive removal of Safranin-O dye from aqueous medium using coconut coir and its acid-treated forms: Adsorption study, scale-up design, MPR and GA-ANN modeling. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* **19** (2021b) 100374.
- Gong, L., Kong, Y., Wu, H., Ge, Y., Li, Z. Sodium Alginate Microspheres Interspersed with Modified Lignin and Bentonite (SA/ML-BT) as a Green and Highly Effective Adsorbent for Batch and Fixed-Bed Column Adsorption of Hg (II). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **31** (2021) 659-673.
- González-López, M.E., Laureano-Anzaldo, C.M., Pérez-Fonseca, A.A., Gómez, C., Robledo-Ortíz, J.R. Congo red adsorption with cellulose-graphene nanoplatelets beads by differential column batch reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9** (2021) 105029.
- Grad, O., Ciopec, M., Negrea, A., Duțeanu, N., Vlase, G., Negrea, P., Dumitrescu, C., Vlase, T., Vodă, R. Precious metals recovery from aqueous solutions using a new adsorbent material. *Scientific Reports* **11** (2021) 2016.

- Grassi, P., Drumm, F.C., Georgin, J., Franco, D.S.P., Dotto, G.L., Foletto, E.L., Jahn, S.L. Application of *Cordia trichotoma* sawdust as an effective biosorbent for removal of crystal violet from aqueous solution in batch system and fixed-bed column. *Environmental Science and Pollution Research* **28** (2021) 6771-6783.
- Gu, Z., Gao, M., Lu, L., Liu, Y., Yang, S. Montmorillonite Functionalized with Zwitterionic Surfactant as a Highly Efficient Adsorbent for Herbicides. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **54** (2015) 4947-4955.
- Guo, Y., Chen, B., Zhao, Y., Yang, T. Fabrication of the magnetic mesoporous silica Fe-MCM-41-A as efficient adsorbent: performance, kinetics and mechanism. *Scientific Reports* **11** (2021) 2612.
- Hao, D., Song, Y.-X., Zhang, Y., Fan, H.-T. Nanocomposites of reduced graphene oxide with pure monoclinic-ZrO₂ and pure tetragonal-ZrO₂ for selective adsorptive removal of oxytetracycline. *Applied Surface Science* **543** (2021) 148810.
- Haounati, R., Ouachtak, H., El Haouti, R., Akhouairi, S., Largo, F., Akbal, F., Benlhachemi, A., Jada, A., Addi, A.A. Elaboration and properties of a new SDS/CTAB@Montmorillonite organoclay composite as a superb adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* **255** (2021) 117335.
- Huang, X., Tian, J., Li, Y., Yin, X., Wu, W. Preparation of a Three-Dimensional Porous Graphene Oxide-Kaolinite-Poly(vinyl alcohol) Composite for Efficient Adsorption and Removal of Ciprofloxacin. *Langmuir* **36** (2020) 10895-10904.
- Huang, Y., Hu, C., An, Y., Xiong, Z., Hu, X., Zhang, G., Zheng, H. Magnetic phosphorylated chitosan composite as a novel adsorbent for highly effective and selective capture of lead from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **405** (2021) 124195.
- Huo, J., Min, X., Wang, Y. Zirconium-modified natural clays for phosphate removal: Effect of clay minerals. *Environmental Research* **194** (2021a) 110685.
- Huo, J.-B., Yu, G., Wang, J. Magnetic zeolitic imidazolate frameworks composite as an efficient adsorbent for arsenic removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **412** (2021b) 125298.
- Ighalo, J.O., Adeniyi, A.G., Adelodun, A.A. Recent advances on the adsorption of herbicides and pesticides from polluted water: performance evaluation via physical attributes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **93** (2021) 117-137.

- Ismadji, S., Bhatia, S.K. A modified pore-filling isotherm for liquid-phase adsorption in activated carbon. *Langmuir* **17** (2001) 1488-1498.
- Ismadji, S., Soetaredjo, F.E., Ayucitra, A. clay materials for environmental remediation. Springer International Publishing, 2015.
- Issaoui, O., Amor, H.B., Ismail, M., Pirault-Roy, L., Jeday, M.R. Adsorption of Bisphenol A from Aqueous Solution by HDTMA-Tunisian Clay Synthesized Under Microwave Irradiation: A Parametric and Thermodynamic Study. *Clays and Clay Minerals* **68** (2020) 361-372.
- Jarrah, A., Farhadi, S. $K_6P_2W_{18}O_{62}$ encapsulated into magnetic Fe_3O_4 /MIL-101 (Cr) metal-organic framework: a novel magnetically recoverable nanoporous adsorbent for ultrafast treatment of aqueous organic pollutants solutions. *RSC Advances* **8** (2018) 37976-37992.
- Jawad, A.H., Abdulhameed, A.S. Facile synthesis of crosslinked chitosan-tripolyphosphate/kaolin clay composite for decolourization and COD reduction of remazol brilliant blue R dye: Optimization by using response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **605** (2020) 125329.
- Jiang, Z., Li, Y. Facile synthesis of magnetic hybrid Fe_3O_4 /MIL-101 via heterogeneous coprecipitation assembly for efficient adsorption of anionic dyes. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering* **59** (2016) 373-379.
- Jiao, C., Xiong, J., Tao, J., Xu, S., Zhang, D., Lin, H., Chen, Y. Sodium alginate/graphene oxide aerogel with enhanced strength-toughness and its heavy metal adsorption study. *International Journal of Biological Macromolecules* **83** (2016) 133-141.
- Jorge Gonçalves, F., Alves Gurgel, L.V., Catone Soares, L., Simões Teodoro, F., Dias Ferreira, G.M., Coelho, Y.L., Mendes da Silva, L.H., Prim, D., Gil, L.F. Application of pyridine-modified chitosan derivative for simultaneous adsorption of Cu(II) and oxyanions of Cr(VI) from aqueous solution. *Journal of Environmental Management* **282** (2021) 111939.
- Kabiri, S., Tran, D.N.H., Azari, S., Losic, D. Graphene-Diatom Silica Aerogels for Efficient Removal of Mercury Ions from Water. *ACS Applied Material and Interface* **7** (2015) 11815-11823.
- Kangralkar, M.V., Kangralkar, V.A., Manjanna, J. Adsorption of Cr (VI) and photodegradation of rhodamine B, rose bengal and methyl red on Cu_2O nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* **15** (2021) 100417.
- Karaca, S., Önal, E.Ç., Açıslı, Ö., Khataee, A. Preparation of chitosan modified montmorillonite biocomposite for sonocatalysis of dyes: Parameters and

- degradation mechanism. *Materials Chemistry and Physics* **260** (2021) 124125.
- Khaghani, R., Esrafil, A., Zeynalzadeh, D., Asl, F.B. Synthesis of magnetic multiwalled carbon nano tubes and investigation of isotherm and kinetic models for cleanup of carbaryl pesticide. *Global Nest Journal* **22** (2020) 281-288.
- Khosravi, R., Moussavi, G., Ghaneian, M.T., Ehrampoush, M.H., Barikbin, B., Ebrahimi, A.A., Sharifzadeh, G. Chromium adsorption from aqueous solution using novel green nanocomposite: Adsorbent characterization, isotherm, kinetic and thermodynamic investigation. *Journal of Molecular Liquids* **256** (2018) 163-174.
- Kongsune, P., Rattanapan, S., Chanajaree, R. The removal of Pb^{2+} from aqueous solution using mangosteen peel activated carbon: Isotherm, kinetic, thermodynamic and binding energy calculation. *Groundwater for Sustainable Development* **12** (2021) 100524.
- Kopinke, F.-D., Georgi, A., Goss, K.-U. Comment on “Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solution: A critical review, published by Tran et al. [Water Research 120, 2017, 88–116]”. *Water Research* **129** (2018) 520-521.
- Koswojo, R., Utomo, R.P., Ju, Y.H., Ayucitra, A., Soetaredjo, F.E., Sunarso, J., Ismadji, S. Acid green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. *Applied Clay Science* **48** (2010) 81-86.
- Krol, M. Natural vs. synthetic zeolites. *Crystals* **10** (2020) 622.
- Kubra, K.T., Salman, M.S., Znad, H., Hasan, M.N. Efficient encapsulation of toxic dye from wastewater using biodegradable polymeric adsorbent. *Journal of Molecular Liquids* **329** (2021) 115541.
- Kumar, K.V., Gadipelli, S., Howard, C.A., Kwapinski, W., Brett, D.J.L. Probing adsorbent heterogeneity using Toth isotherms. *Journal of Materials Chemistry A* **9** (2021) 944-962.
- Kurniawan, A., Sutiono, H., Ju, Y.H., Soetaredjo, F.E., Ayucitra, A., Yudha, A., Ismadji, S. Utilization of rarasaponin natural surfactant for organo-bentonite preparation: application for methylene blue removal from aqueous effluent. *Microporous and Mesoporous Materials* **142** (2011) 184-193.
- Kurniawan, A., Sutiono, H., Indraswati, N., Ismadji, S. Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin–bentonite: Revisited of the extended Langmuir model. *Chemical Engineering Journal* **189– 190** (2012) 264– 274.

- Kwon, S., Kim, Y., Roh, Y. Cesium removal using acid- and base-activated biotite and illite. *Journal of Hazardous Materials* **401** (2021) 123319.
- Lai, K.C., Lee, L.Y., Hiew, B.Y.Z., Yang, T.C.K., Pan, G.T., Thangalazhy-Gopakumar, S., Gan, S. Utilisation of eco-friendly and low cost 3D graphene-based composite for treatment of aqueous Reactive Black 5 dye: Characterisation, adsorption mechanism and recyclability studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **114** (2020) 57-66.
- Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of American Chemical Society* **40** (1918) 1361-1403.
- Laouameur, K., Flilissa, A., Erto, A., Balsamo, M., Ernst, B., Dotto, G., Benguerba, Y. Clorazepate removal from aqueous solution by adsorption onto maghnite: Experimental and theoretical analysis. *Journal of Molecular Liquids* **328** (2021) 115430.
- Lazorenko, G., Kasprzhitskii, A., Yavna, V. Comparative study of the hydrophobicity of organo-montmorillonite modified with cationic, amphoteric and nonionic surfactants. *Minerals* **10** (2020) 732.
- Laysandra, L., Ondang, I.J., Ju, Y.H., Ariandini, B.H., Mariska, A., Soetaredjo, F.E., Putro, J.N., Santoso, S.P., Darsono, F.L., Ismadji, S. Highly adsorptive chitosan/saponin-bentonite composite film for removal of methyl orange and Cr(VI). *Environmental Science and Pollution Research* **26** (2019) 5020–5037.
- Laysandra, L., Santosa, F.H., Austen, V., Soetaredjo, F.E., Foe, K., Putro, J.N., Ju, Y.-H., Ismadji, S. Rarasaponin-bentonite-activated biochar from durian shells composite for removal of crystal violet and Cr(VI) from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research* **25** (2018) 30680-30695.
- Laysandra, L., Sari, M.W.M.K., Soetaredjo, F.E., Foe, K., Putro, J.N., Kurniawan, A., Ju, Y.H., Ismadji, S. Adsorption and photocatalytic performance of bentonite-titanium dioxide composites for methylene blue and rhodamine B decoloration. *Heliyon* **3** (2017) e00488.
- Lebron, Y.A.R., Moreira, V.R., de Souza Santos, L.V. Biosorption of methylene blue and eriochrome black T onto the brown macroalgae *Fucus vesiculosus*: equilibrium, kinetics, thermodynamics and optimization. *Environmental Technology* **42** (2021) 279-297.
- Lei, C., Song, Y., Meng, F., (...), Yang, K., Lin, D. Iron-crosslinked alginate derived Fe/C composites for atrazine removal from water. *Science of the Total Environment* **756** (2021) 143886.
- Li, W., Chen, Y., Wang, T. Cadmium biosorption by lactic acid bacteria *Weissella viridescens* ZY-6. *Food Control* **123** (2021) 107747.

- Liang, X., Fan, J., Liang, D., (...), Hu, H., Qiu, X. Surface hydroxyl groups functionalized graphite carbon nitride for high efficient removal of diquat dibromide from water. *Journal of Colloid and Interface Science* **582** (2021) 70-80.
- Lim, A., Chew, J.J., Ngu, L.H., Ismadji, S., Khaerudini, D.S., Sunarso, J. Synthesis, Characterization, Adsorption Isotherm, and Kinetic Study of Oil Palm Trunk-Derived Activated Carbon for Tannin Removal from Aqueous Solution. *ACS Omega* **5** (2020) 28673–28683.
- Lima, E.C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J.C., Anastopoulos, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids* **273** (2019) 425–434.
- Lin, Y., Tian, Y., Sun, H., Hagio, T. Progress in modifications of 3D graphene-based adsorbents for environmental applications. *Chemosphere* **270** (2021) 129420.
- Liu, H., Qiu, H. Recent advances of 3D graphene-based adsorbents for sample preparation of water pollutants: A review. *Chemical Engineering Journal* **393** (2020) 124691.
- Liu, C., Wang, J., Wan, J., Yu, C. MOF-on-MOF hybrids: Synthesis and applications. *Coordination Chemistry Reviews* **432** (2021) 213743.
- Liu, J., Ge, X., Ye, X., Wang, G., Zhang, H., Zhou, H., Zhang, Y., Zhao, H. 3D graphene/ δ -MnO₂ aerogels for highly efficient and reversible removal of heavy metal ions. *Journal of Material Chemistry A* **4** (2016) 1970-1979.
- Loffredo, E., Parlavecchia, M. Use of plant-based sorbents and mycodegradation for the elimination of endocrine disrupting chemicals from soil: A novel facile and low-cost method. *Environmental Technology and Innovation* **21** (2021) 101358.
- Lopes, G.K.P., Zanella, H.G., Spessato, L., Ronix, A., Viero, P., Fonseca, J.M., Yokoyama, J.T.C., Cazetta, A.L., Almeida, V.C. Steam-activated carbon from malt bagasse: Optimization of preparation conditions and adsorption studies of sunset yellow food dye. *Arabian Journal of Chemistry* **14** (2021) 103001.
- Luan, L., Tang, B., Liu, Y., Wang, A., Zhang, B., Xu, W., Niu, Y. Selective capture of Hg(II) and Ag(I) from water by sulfur-functionalized polyamidoamine dendrimer/magnetic Fe₃O₄ hybrid materials. *Separation and Purification Technology* **257** (2021) 117902.
- Luo, H., Zhou, X., Chen, Q., Zhou, J. Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the boron-nitrogen co-doped carbon nanotubes: Insights into

- peroxymonosulfate adsorption and activation. *Separation and Purification Technology* **259** (2021) 118196.
- Lyu, F., Niu, S., Wang, L., Liu, R., Sun, W., He, D. Efficient removal of Pb(II) ions from aqueous solution by modified red mud. *Journal of Hazardous Materials* **406** (2021) 124678.
- Ma, Y., Li, M., Li, P., Yang, L., Wu, L., Gao, F., Qi, X., Zhang, Z. Hydrothermal synthesis of magnetic sludge biochar for tetracycline and ciprofloxacin adsorptive removal. *Bioresource Technology* **319** (2021) 124199.
- Maaloul, N., Oulego, P., Rendueles, M., Ghorbal, A., Díaz, M. Biopolymer composite from cellulose nanocrystals of almond (*Prunus dulcis*) shell as effective adsorbents for Cu²⁺-ions from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9** (2021) 105139.
- Maamoun, I., Eljamal, R., Falyouna, O., Bensaida, K., Sugihara, Y., Eljamal, O. Insights into kinetics, isotherms and thermodynamics of phosphorus sorption onto nanoscale zero-valent iron. *Journal of Molecular Liquids* **328** (2021) 115402.
- Manzotti, F., dos Santos, O.A.A. Evaluation of removal and adsorption of different herbicides on commercial organophilic clay. *Chemical Engineering Communications* **206** (2019) 1526-1543.
- Massoud, R., Sharifan, A., Khosravi-Darani, K., Asadi, G. Mercury biosorption process by using *Saccharomyces cerevisiae* in milk. *Journal of Food Processing and Preservation* **45** (2021) e15008.
- Mathew, A.T., Saravanakumar, M.P. Removal of Bisphenol A and Methylene Blue by α -MnO₂Nanorods: Impact of Ultrasonication, Mechanism, Isotherm, and Kinetic Models. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste* **25** (2021) 04021005.
- Mehmandost, N., García-Valverde, M.T., Laura Soriano, M., (...), Chamjangali, M.A., Cardenas, S. *Heracleum Persicum* based biosorbent for the removal of paraquat and diquat from waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **8** (2020) 104481.
- Mengting, Z., Kurniawan, T.A., Avtar, R., Othman, M.H.D., Ouyang, T., Yujia, H., Xueting, Z., Setiadi, T., Iswanto, I. Applicability of TiO₂(B) nanosheets@hydrochar composites for adsorption of tetracycline (TC) from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials* **405** (2021) 123999.
- Minisy, I.M., Salahuddin, N.A., Ayad, M.M. Adsorption of methylene blue onto chitosan–montmorillonite/polyaniline nanocomposite. *Applied Clay Science* **203** (2021) 105993.

- Mohammadnejad, M., Fakhrefatemi, M. Synthesis of magnetic HKUST-1 metal-organic framework for efficient removal of mefenamic acid from water. *Journal of Molecular Structure* **1224** (2021) 129041.
- Moreno-Pérez, J., Pauletto, P.S., Cunha, A.M., Bonilla-Petriciolet, Á., Salau, N.P.G., Dotto, G.L. Three-dimensional mass transport modeling of pharmaceuticals adsorption inside ZnAl/biochar composite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **614** (2021) 126170.
- Mueanpun, N., Srisuk, N., Chaiammart, N., Panomsuwan, G. Nanoporous activated carbons derived from water ferns as an adsorbent for removal of paraquat from contaminated water. *Materialia* **15** (2021) 100986.
- Muendo, B.M., Shikuku, V.O., Getenga, Z.M., Lalah, J.O., Wandiga, S.O., Rothballer, M. Adsorption-desorption and leaching behavior of diuron on selected Kenyan agricultural soils. *Heliyon* **7** (2021) e06073.
- Murray, H.H. *Applied Clay Mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- Najafi, H., Farajfaed, S., Zolgharnian, S., Mosavi Mirak, S.H., Asasian-Kolur, N., Sharifian, S. A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. *Process Safety and Environmental Protection* **147** (2021) 8-36.
- Narayanan, N., Gupta, S., Gajbhiye, V.T. Decontamination of pesticide industrial effluent by adsorption-coagulation-flocculation process using biopolymer-nanoorganoclay composite. *International Journal of Environmental Science and Technology* **17** (2020) 4775-4786.
- Nasrullah, A., Khan, A.S., Bhat, A.H., Din, I.U., Inayat, A., Muhammad, N., Bakhsh, E.M., Khan, S.B. Effect of short time ball milling on physicochemical and adsorption performance of activated carbon prepared from mangosteen peel waste. *Renewable Energy* **168** (2021) 723-733.
- Nasseh, N., Khosravi, R., Rumman, G.A., Ghadirian, M., Eslami, H., Khoshnamvand, M., Al-Musawi, T.J., Khosravi, A. Adsorption of Cr(VI) ions onto powdered activated carbon synthesized from Peganum harmala seeds by ultrasonic waves activation. *Environmental Technology and Innovation* **21** (2021) 101277.
- Naushad, M., Ahamad, T., Al-Sheetan, K.M. Development of a polymeric nanocomposite as a high performance adsorbent for Pb(II) removal from water medium: Equilibrium, kinetic and antimicrobial activity. *Journal of Hazardous Materials* **407** (2021) 124816.

- Negi, P., Chhantyal, A.K., Dixit, A.K., Kumar, S., Kumar, A. Activated carbon derived from mango leaves as an enhanced microwave absorbing material. *Sustainable Materials and Technologies* **27** (2021) e00244.
- Ni, X., Zhao, Z., Li, Z., Li, Q. The adsorptive behaviour of kaolinite to sodium dodecyl benzene sulphonate and the structural variation of kaolinite. *Scientific Reports* **11** (2021) 1796.
- Niu, C., Zhang, N., Hu, C., Zhang, C., Zhang, H., Xing, Y. Preparation of a novel citric acid-crosslinked Zn-MOF/chitosan composite and application in adsorption of chromium(VI) and methyl orange from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers* **258** (2021) 117644.
- Olu-Owolabi, B.I., Diagbaya, P.N., Mtunzi, F.M., Düring, R.-A. Utilizing eco-friendly kaolinite-biochar composite adsorbent for removal of ivermectin in aqueous media. *Journal of Environmental Management* **279** (2021) 111619.
- Ordüz, A.E., Acebal, C., Zanini, G. Activated carbon from peanut shells: 2,4-D desorption kinetics study for application as a green material for analytical purposes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9** (2021) 104601.
- Pai, S., Kini, S.M., Narasimhan, M.K., Pugazhendhi, A., Selvaraj, R. Structural characterization and adsorptive ability of green synthesized Fe₃O₄ nanoparticles to remove Acid blue 113 dye. *Surfaces and Interfaces* **23** (2021) 100947.
- Pardo-Canales, L., Essih, S., Cecilia, J.A., Domínguez-Maqueda, M., Olmo-Sánchez, M.I., Pozo-Rodríguez, M., Franco, F. Modification of the textural properties of palygorskite through microwave assisted acid treatment. Influence of the octahedral sheet composition. *Applied Clay Science* **196** (2020) 105745.
- Park, C.W., Kim, B.H., Yang, H.-M., Seo, B.-K., Moon, J.-K., Lee, K.-W. Removal of cesium ions from clays by cationic surfactant intercalation. *Chemosphere* **168** (2017) 1068-1074.
- Pashaei-Fakhri, S., Peighambaroust, S.J., Foroutan, R., Arsalani, N., Ramavandi, B. Crystal violet dye sorption over acrylamide/graphene oxide bonded sodium alginate nanocomposite hydrogel. *Chemosphere* **270** (2021) 129419.
- Paszeko, T., Matysiak, J., Kamiński, D., Pasieczna-Patkowska, S., Huber, M., Król, B. Adsorption of bentazone in the profiles of mineral soils with low organic matter content. *PLoS ONE* **15** (2020) e0242980.
- Pavithra, S., Thandapani, G., Sugashin, S., Sudha, P.N., Alkhamis, H.H., Alrefaei, A.F., Almutairi, M.H. Batch adsorption studies on surface tailored

- chitosan/orange peel hydrogel composite for the removal of Cr(VI) and Cu(II) ions from synthetic wastewater. *Chemosphere* **271** (2021) 129415.
- Pawar, R.R., Lalhmunsiam, Ingole, P.G., Lee, S.-M. Use of activated bentonite-alginate composite beads for efficient removal of toxic Cu²⁺ and Pb²⁺ ions from aquatic environment. *International Journal of Biological Macromolecules* **164** (2020) 3145-3154.
- Peñafiel, M.E., Matesanz, J.M., Vanegas, E., Bermejo, D., Mosteo, R., Ormad, M.P. Comparative adsorption of ciprofloxacin on sugarcane bagasse from Ecuador and on commercial powdered activated carbon. *Science of the Total Environment* **750** (2021) 141498.
- Perovskiy, I.A., Yanicheva, N.Y., Stalyugin, V.V., Panikorovskii, T.L., Golov, A.A. Sorption of multivalent cations on titanosilicate obtained from natural raw materials. The mechanism and thermodynamics of sorption. *Microporous and Mesoporous Materials* **311** (2021) 110716.
- Pham, T.H., Jung, S.H., Kim, Y.J., Kim, T. Adsorptive removal and recovery of organic pollutants from wastewater using waste paper-derived carbon-based aerogel. *Chemosphere* **268** (2021) 129319.
- Plazinski, W., Rudzinski, W., Plazinska, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **152** (2009) 2–13.
- Ponnam, V., Katari, N.K., Mandapati, R.N., Nannapaneni, S., Tondepu, S., Jonnalagadda, S.B. Efficacy of biochar in removal of organic pesticide, Bentazone from watershed systems. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* **55** (2020) 396-405.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal* **140** (2008) 32-42.
- Prasannamedha, G., Kumar, P.S., Mehala, R., Sharumitha, T.J., Surendhar, D. Enhanced adsorptive removal of sulfamethoxazole from water using biochar derived from hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse. *Journal of Hazardous Materials* **407** (2021) 124825.
- Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research* **43** (2009) 2419-2430.

- Qiu, J., Du, X., Komarneni, S., Wang, H., Cheng, X., Du, Z. Preparation of polyacrylamide–montmorillonite nanocomposite and its application in Cr(III) adsorption. *Journal of Applied Polymer Science* **137** (2020) 49065.
- Qiu, P., Wang, S., Tian, C., Lin, Z. Adsorption of low-concentration mercury in water by 3D cyclodextrin/graphene composites: Synergistic effect and enhancement mechanism. *Environmental Pollution* **252** (2019) 1133-1141.
- Radoor, S., Karayil, J., Parameswaranpillai, J., Siengchin, S. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by a novel PVA/CMC/halloysite nanoclay bio composite: Characterization, kinetics, isotherm and antibacterial properties. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* **18** (2020) 1311-1327.
- Rambabu, K., Thanigaivelan, A., Bharath, G., Sivarajasekar, N., Banat, F., Show, P.L. Biosorption potential of Phoenix dactylifera coir wastes for toxic hexavalent chromium sequestration. *Chemosphere* **268** (2021) 128809.
- Ramesh, P., Padmanabhan, V., Arunadevi, R., (...), Alajmi, A.H., Elshikh, M.S. Batch and column mode removal of the turquoise blue (TB) over bio-char based adsorbent from Prosopis Juliflora: Comparative study. *Chemosphere* **271** (2021) 129426.
- Rasaie, A., Sabzehmeidani, M.M., Ghaedi, M., Ghane-Jahromi, M., Sedaratian-Jahromi, A. Removal of herbicide paraquat from aqueous solutions by bentonite modified with mesoporous silica. *Materials Chemistry and Physics* **262** (2021) 124296.
- Ren, B., Zhao, L., Wang, Y., Song, X., Jin, Y., Ouyang, F., Cui, C., Zhang, H. Freezing/thawing pretreatment of dormant Aspergillus niger spores to increase the Cr(VI) adsorption capacity: process and mechanism. *RSC Advances* **11** (2021) 7704-7712.
- Renita, A.A., Vardhan, K.H., Kumar, P.S., Ngueagni, P.T, Abilarasu, A., Nath, S., Kumari, P., Saravanan, R. Effective removal of malachite green dye from aqueous solution in hybrid system utilizing agricultural waste as particle electrodes. *Chemosphere* **273** (2021) 129634.
- Reyes-Ledezma, J.L., Cristiani-Urbina, E., Morales-Barrera, L. Biosorption of Co^{2+} ions from aqueous solution by K_2HPO_4 -pretreated duckweed lemna gibba. *Processes* **8** (2020) 1532.
- Roudbari, R., Keramati, N., Ghorbani, M. Porous nanocomposite based on metal-organic framework: Antibacterial activity and efficient removal of Ni(II) heavy metal ion. *Journal of Molecular Liquids* **322** (2021) 114524.
- Rubab, R., Ali, S., Rehman, A.U., Khan, S.A., Khan, A.M. Templated synthesis of NiO/SiO₂ nanocomposite for dye removal applications: Adsorption

- kinetics and thermodynamic properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **615** (2021) 126253.
- Ryu, S., Naidu, G., Moon, H., Vigneswaran, S. Continuous and selective copper recovery by multi-modified and granulated SBA-15. *Chemosphere* **271** (2021) 129820.
- Saadi, Z., Fazaeli, R., Vafajoo, L., Naser, I., Mohammadi, G. Promotion of clinoptilolite adsorption for azithromycin antibiotic by Tween 80 and Triton X-100 surface modifiers under batch and fixed-bed processes. *Chemical Engineering Communications* **208** (2021) 328-348.
- Saber, W.E.I.A., El-Naggar, N.E.-A., El-Hersh, M.S., El-khateeb, A.Y., Elsayed, A., Eldadamony, N.M., Ghoniem, A.A. Rotatable central composite design versus artificial neural network for modeling biosorption of Cr⁶⁺ by the immobilized *Pseudomonas alcaliphila* NEWG-2. *Scientific Reports* **11** (2021) 1717.
- Saghir, S., Xiao, Z. Synthesis of novel Ag@ZIF-67 rhombic dodecahedron for enhanced adsorptive removal of antibiotic and organic dye. *Journal of Molecular Liquids* **328** (2021) 115323.
- Sakulthaew, C., Watcharenwong, A., Chokejaroenrat, C., Rittirat, A. Leonardite-Derived Biochar Suitability for Effective Sorption of Herbicides. *Water, Air, and Soil Pollution* **232** (2021) 36.
- Salari, N., Tehrani, R., Motamedi, M. Zeolite modification with cellulose nanofiber/magnetic nanoparticles for the elimination of reactive red 198. *International Journal of Biological Macromolecules* **176** (2021) 342-351.
- Salomón, Y.L.D.O., Georgin, J., Franco, D.S.P., Netto, M.S., Piccilli, D.G.A., Foletto, E.L., Oliveira, L.F.S., Dotto, G.L. High-performance removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in water using activated carbon derived from Queen palm fruit endocarp (*Syagrus romanzoffiana*). *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9** (2021) 104911.
- Santoso, S.P., Angkawijaya, A.E., Yuliana, M., Bundjaja, V., Soetaredjo, F.E., Ismadji, S., Go, A.W., Tran-Nguyen, P.L., Kurniawan, A., Ju, Y.-H. Saponin-intercalated organoclays for adsorptive removal of β -carotene: Equilibrium, reusability, and phytotoxicity assessment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **117** (2020) 198-208.
- Saravanan, A., Karishma, S., Kumar, P.S., Varjani, S., Yaashikaa, P.R., Jeevanantham, S., Ramamurthy, R., Reshma, B. Simultaneous removal of Cu(II) and reactive green 6 dye from wastewater using immobilized mixed fungal biomass and its recovery. *Chemosphere* **271** (2021a) 129519.
- Saravanan, A., Senthil Kumar, P., Varjani, S., Karishma, S., Jeevanantham, S., Yaashikaa, P.R. Effective removal of Cr(VI) ions from synthetic solution

- using mixed biomasses: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Water Process Engineering* **40** (2021b) 101905.
- Sarkar, A., Paul, B. Synthesis, characterization of iron-doped TiO₂(B) nanoribbons for the adsorption of As(III) from drinking water and evaluating the performance from the perspective of physical chemistry. *Journal of Molecular Liquids* **322** (2021) 114556.
- Sen, K., Datta, J.K., Mondal, N.K. Box–Behnken optimization of glyphosate adsorption on to biofabricated calcium hydroxyapatite: kinetic, isotherm, thermodynamic studies. *Applied Nanoscience* **11** (2021) 687-697.
- Sharma, B., Shukla, P. Lead bioaccumulation mediated by *Bacillus cereus* BPS-9 from an industrial waste contaminated site encoding heavy metal resistant genes and their transporters. *Journal of Hazardous Materials* **401** (2021) 123285.
- Shattar, S.F.A., Zakaria, N.A., Foo, K.Y. One step acid activation of bentonite derived adsorbent for the effective remediation of the new generation of industrial pesticides. *Scientific Reports* **10** (2020) 20151.
- Sher, F., Iqbal, S.Z., Albazzaz, S., Ali, U., Mortari, D.A., Rashid, T. Development of biomass derived highly porous fast adsorbents for post-combustion CO₂ capture. *Fuel* **282** (2020) 118506.
- Shayesteh, H., Raji, F., Kelishami, A.R. Influence of the alkyl chain length of surfactant on adsorption process: A case study. *Surfaces and Interfaces* **22** (2021) 100806.
- Shobier, A.H., El-Sadaawy, M.M., El-Said, G.F. Removal of hexavalent chromium by ecofriendly raw marine green alga *Ulva fasciata*: Kinetic, thermodynamic and isotherm studies. *Egyptian Journal of Aquatic Research* **46** (2020) 325-331.
- Silva, R.V.S., Gonçalves, A.D., Vinhal, J.O., Cassella, R.J., Santos, R.C., Dal Sasso, M.A., Peixoto, B.S., Borba-Santos, L.P., Rozental, S., Azevedo, D.A., Romeiro, G.A. Bioproducts from the pyrolysis of castor seed cake: Basic dye adsorption capacity of biochar and antifungal activity of the aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9** (2021) 104825.
- Singh, S., Kaushal, S., Kaur, J., Kaur, G., Mittal, S.K., Singh, P.P. CaFu MOF as an efficient adsorbent for simultaneous removal of imidacloprid pesticide and cadmium ions from wastewater. *Chemosphere* **272** (2021) 129648.
- Sirival, R., Patdhanagul, N., Preecharram, S., Nantaphan, P., Mahem, R. The performance of synthetic zeolite combined with activated carbon for removal of linuron herbicide. *Suranaree Journal of Science and Technology* **27** (2020) 030027-1-030027-5.

- Słomkiewicz, P., Szczepanik, B., Czaplicka, M. Adsorption of phenol and chlorophenols by HDTMA modified halloysite nanotubes. *Materials* **13** (2020) 3309.
- Soares, S.F., Amorim, C.O., Amaral, J.S., Trindade, T., Daniel-Da-Silva, A.L. On the efficient removal, regeneration and reuse of quaternary chitosan magnetite nanosorbents for glyphosate herbicide in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9** (2021) 105189.
- Soetaredji, J.P., Claudia, J.C., Ju, Y.H., Hriljac, J.A., Chen, T.Y., Soetaredjo, F.E., Santoso, S.P., Kurniawan, A., Ismadji, S. Ammonia removal from water using sodium hydroxide modified zeolite mordenite. *RSC Advances* **5** (2015) 83689-83699.
- Soetaredjo, F.E., Ju, Y.H., Ismadji, S., Ayucitra, A. Removal of Cu(II) and Pb(II) from wastewater using biochar-clay nanocomposite. *Desalination and Water Treatment* **82** (2017) 188-200.
- Sohrabi, N., Mohammadi, R., Ghassemzadeh, H.R., Heris, S.S.S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of diazinon adsorption from water by clay/GO/Fe₃O₄: Modeling and optimization based on response surface methodology and artificial neural network. *Journal of Molecular Liquids* **328** (2021) 115384.
- Soltani, R., Pelalak, R., Pishnamazi, M., Marjani, A., Albadarin, A.B., Sarkar, S.M., Shirazian, S. A novel and facile green synthesis method to prepare LDH/MOF nanocomposite for removal of Cd(II) and Pb(II). *Scientific Reports* **11** (2021a) 1609.
- Soltani, R., Pelalak, R., Pishnamazi, M., Marjani, A., Albadarin, A.B., Sarkar, S.M., Shirazian, S. Synthesis of multi-organo-functionalized fibrous silica KCC-1 for highly efficient adsorption of acid fuchsine and acid orange II from aqueous solution. *Scientific Reports* **11** (2021b) 2716.
- Soto-Ramírez, R., Lobos, M.-G., Córdova, O., Poirrier, P., Chamy, R. Effect of growth conditions on cell wall composition and cadmium adsorption in *Chlorella vulgaris*: A new approach to biosorption research. *Journal of Hazardous Materials* **411** (2021) 125059.
- Soulé, M.E.Z., Barraqué, F., Morantes, C.F., Flores, F.M., Fernández, M.A., Sánchez, R.M.T., Montes, M.L. Magnetic nanocomposite based on montmorillonite, Fe oxides, and hydrothermal carbon: Synthesis, characterization and pollutants adsorption tests. *Materialia* **15** (2021) 100973.
- Spaltro, A., Simonetti, S., Laurella, S., Ruiz, D., Compañy, A.D., Juan, A., Allegretti, P. Adsorption of bentazone and imazapyc from water by using

- functionalized silica: Experimental and computational analysis. *Journal of Contaminant Hydrology* **227** (2019) 103542.
- Spessato, L., Duarte, V.A., Viero, P., Zanella, H., Fonseca, J.M., Arroyo, P.A., Almeida, V.C. Optimization of Sibipiruna activated carbon preparation by simplex-centroid mixture design for simultaneous adsorption of rhodamine B and metformin. *Journal of Hazardous Materials* **411** (2021) 125166.
- Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S.H., Soper, A.K., Greathouse, J.A. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceeding National Academy of Science* **96** (1999) 3358-3364.
- Streit, A.F.M., Collazzo, G.C., Druzian, S.P., Verdi, R.S., Foletto, E.L., Oliveira, L.F.S., Dotto, G.L. Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. *Chemosphere* **262** (2021) 128322.
- Subhan, H., Alam, S., Shah, L.A., Ali, M.W., Farooq, M. Sodium alginate grafted poly(N-vinyl formamide-co-acrylic acid)-bentonite clay hybrid hydrogel for sorptive removal of methylene green from wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **611** (2021) 125853.
- Suhas, Gupta, V.K., Singh, L.P., Chaudhary, M., Kushwaha, S. A novel approach to develop activated carbon by an ingenious hydrothermal treatment methodology using *Phyllanthus emblica* fruit stone. *Journal of Cleaner Production* **288** (2021) 125643.
- Sukenik, A., Viner-Mozzin, Y., Tavassi, M., Nir, S. Removal of cyanobacteria and cyanotoxins from lake water by composites of bentonite with micelles of the cation octadecyltrimethyl ammonium (ODTMA). *Water Research* **120** (2017) 165-173.
- Sun, Z., Lian, C., Li, C., Zheng, S. Investigations on organo-montmorillonites modified by binary nonionic/zwitterionic surfactant mixtures for simultaneous adsorption of aflatoxin B1 and zearalenone. *Journal of Colloid and Interface Science* **565** (2020a) 11-22.
- Sun, Z., Fang, S., Hu, Y.H. 3D graphene materials: from understanding to design and synthesis control. *Chemical Review* **120** (2020b) 10336-10453.
- Suwandi, A.C., Indraswati, N., Ismadji, S. Adsorption of N-methylated diaminotriphenylmethane dye (malachite green) on natural rarasaponin modified kaolin. *Desalination and Water Treatment* **41** (2012) 342-355.
- Taha, A., Da'na, E., Hassanin, H.A. Modified activated carbon loaded with bio-synthesized Ag/ZnO nanocomposite and its application for the removal of Cr (VI) ions from aqueous solution. *Surfaces and Interfaces* **23** (2021) 100928.

- Tan, B., Zhao, H., Zhang, Y., Quan, X., He, Z., Zheng, W., Shi, B. Amphiphilic PA-induced three-dimensional graphene macrostructure with enhanced removal of heavy metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science* **512** (2018) 853-861.
- Tatarchuk, T., Myslin, M., Lapchuk, I., Shyichuk, A., Murthy, A.P., Gargula, R., Kurzydło, P., Bogacz, B.F., Pędziwiatr, A.T. Magnesium-zinc ferrites as magnetic adsorbents for Cr(VI) and Ni(II) ions removal: Cation distribution and antistructure modeling. *Chemosphere* **270** (2021) 129414.
- Tazi, R., Hadki, H.E.L., Salah, M., Zrineh, A., Azzouzi, M.E.L., Komiha, N. Theoretical approach of the adsorption of herbicide amitrole on the soil using DFT method. *Oriental Journal of Chemistry* **34** (2018) 1240-1248.
- Temkin, M.J., Pyzhev, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Physica Chimica USSR* **12** (1940) 327-356.
- Temuujin, J., Senna, M., Jadambaa, T., Burmaa, D., Erdenechimeg, S., MacKenzie, K.J.D. Characterization and bleaching properties of acid-leached montmorillonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **81** (2006) 688-693.
- Tiegam, R.F.T., Tchuifon Tchuifon, D.R., Santagata, R., Nanssou, P.A.K., Anagho, S.G., Ionel, I., Ulgiati, S. Production of activated carbon from cocoa pods: Investigating benefits and environmental impacts through analytical chemistry techniques and life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* **288** (2021) 125464.
- Tilaki, R.D., Kalakesh, L.R., Bavandi, S., (...), Charati, J.Y., Rodriguez-Couto, S. Surfactant modified kaolinite (MK-BZK) as an adsorbent for the removal of diazinon from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment* **196** (2020) 137-145.
- Tolcha, T., Gemechu, T., Megersa, N. Flower of typha latifolia as a low-cost adsorbent for quantitative uptake of multiclass pesticide residues from contaminated waters. *South African Journal of Chemistry* **73** (2020) 22-29.
- Tran, H.N., You, S.J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H.P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research* **120** (2017) 88-116.
- Ullah, S., Al-Sehemi, A.G., Mubashir, M., Mukhtar, A., Saqib, S., Bustam, M.A., Cheng, C.K., Ibrahim, M., Show, P.L. Adsorption behavior of mercury over hydrated lime: Experimental investigation and adsorption process characteristic study. *Chemosphere* **271** (2021) 129504.
- Vieira, T., Becegato, V.A., Paulino, A.T. Equilibrium Isotherms, Kinetics, and Thermodynamics of the Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid to Chitosan-Based Hydrogels. *Water, Air, and Soil Pollution* **232** (2021) 60.

- Vijayaraghavan, J., Zunaithur Rahman, D., Thivya, J. Comparative assessment and optimization of Pb(II), Ni(II), and Zn(II) biosorption onto gelidiella acerosa in single systems: Equilibrium and kinetic modeling. *Desalination and Water Treatment* 209 (2021) 254-266.
- Villen-Guzman, M., Cerrillo-Gonzalez, M.M., Paz-Garcia, J.M., Rodriguez-Maroto, J.M., Arhoun, B. Valorization of lemon peel waste as biosorbent for the simultaneous removal of nickel and cadmium from industrial effluents. *Environmental Technology and Innovation* **21** (2021) 101380.
- Vivas, E.L., Cho, K. Efficient adsorptive removal of Cobalt(II) ions from water by dicalcium phosphate dehydrate. *Journal of Environmental Management* **283** (2021) 111990.
- Wang, G., Su, X., Hua, Y., Ma, S., Wang, J., Xue, X., Tao, Q., Komarneni, S. Kinetics and thermodynamic analysis of the adsorption of hydroxy-Al cations by montmorillonite. *Applied Clay Science* **129** (2016) 79-87.
- Wang, W., Ni, J., Chen, L., Ai, Z., Zhao, Y., Song, S. Synthesis of carboxymethyl cellulose-chitosan-montmorillonite nanosheets composite hydrogel for dye effluent remediation. *International Journal of Biological Macromolecules* **165** (2020) 1-10.
- Wang, Y., Guo, H., Wang, S., Zhang, J., Zhu, Z., Li, X., Dong, H. Sulfuric acid modified expanded vermiculite cover for reducing ammonia emissions from animal slurry storage. *Journal of Hazardous Materials* **403** (2021a) 123954.
- Wang, Y., Guan, Y., Li, Y., Li, Z., Wan, J., Zhang, Y., Fu, J. High adsorption behavior and photoregeneration of modified graphite oxide-titanium dioxide nanocomposites for tetracycline removal in water. *Process Safety and Environmental Protection* 149 (2021b) 123-134.
- Wang, Z., Wang, G., Li, W., Cui, Z., Wu, J., Akpinar, I., Yu, L., He, G., Hu, J. Loofah activated carbon with hierarchical structures for high-efficiency adsorption of multi-level antibiotic pollutants. *Applied Surface Science* **550** (2021c) 149313.
- Weber, W.J., Morris, J.C. Kinetic of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* **89** (1963) 31-60.
- Wood, G.O. Activated carbon adsorption capacities for vapors. *Carbon* **30** (1992) 593-599.
- Wu, J., Wang, Y., Wu, Z., Gao, Y., Li, X. Adsorption properties and mechanism of sepiolite modified by anionic and cationic surfactants on oxytetracycline from aqueous solutions. *Science of the Total Environment* **708** (2020) 134409.
- Wu, H., Gong, L., Zhang, X., He, F., Li, Z. Bifunctional porous polyethyleneimine-grafted lignin microspheres for efficient adsorption of

- 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over a wide pH range and controlled release. *Chemical Engineering Journal* **411** (2021) 128539.
- Xu, Z., Sun, Z., Zhou, Y., Chen, W., Zhang, T., Huang, Y., Zhang, D. Insights into the pyrolysis behavior and adsorption properties of activated carbon from waste cotton textiles by FeCl₃-activation. *Colloids Surface A: Physicochemical and Engineering Aspect* **582** (2019) 123934.
- Yadav, S., Asthana, A., Singh, A.K., Chakraborty, R., Vidya, S.S., Susan, M.A.B.H., Carabineiro, S.A.C. Adsorption of cationic dyes, drugs and metal from aqueous solutions using a polymer composite of magnetic/ β -cyclodextrin/activated charcoal/Na alginate: Isotherm, kinetics and regeneration studies. *Journal of Hazardous Materials* **409** (2021) 124840.
- Yang, C., Miao, S., Li, T. Influence of water washing treatment on *Ulva prolifera*-derived biochar properties and sorption characteristics of ofloxacin. *Scientific Reports* **11** (2021) 1797.
- Yılmaz, Z.A., Sahan, T. Bentonite grafted with poly(N-acryloylglycineamide) brush: A novel clay-polymer brush hybrid material for the effective removal of Hg(II) and As(V) from aqueous environments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **612** (2021) 125979.
- Yu, J., He, W., Liu, B. Adsorption of acid orange II with two step modified sepiolite: Optimization, adsorption performance, kinetics, thermodynamics and regeneration. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **17** (2020) 1732.
- Yu, R., Yu, X., Xue, B., Liao, J., Zhu, W., Fu, J. Adsorption of oxytetracycline from aquaculture wastewater by modified carbon nanotubes: kinetics, isotherms and thermodynamics. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* **29** (2021) 28-38.
- Yuliana, M., Sutrisno, R.J., Hermanto, S., Ismadji, S., Wijaya, C.J., Santoso, S.P., Soetaredjo, F.E., Ju, Y.H. Hydrophobic cetyltrimethylammonium bromide pillared bentonite as an effective palm oil bleaching agent. *ACS Omega* **5** (2020) 28844-28855.
- Zadeh, R.J., Sayadi, M.H., Rezaei, M.R. Synthesis of Thiol modified magMCM-41 nanoparticles with rice husk ash as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for the removal of herbicides. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9** (2021) 104804.
- Zaher, A., Taha, M., Mahmoud, R.K. Possible adsorption mechanisms of the removal of tetracycline from water by La-doped Zn-Fe-layered double hydroxide. *Journal of Molecular Liquids* **322** (2021) 114546.

- Zhang, F., Zhang, S., Chen, L., Liu, Z., Qin, J. Utilization of bark waste of *Acacia mangium*: The preparation of activated carbon and adsorption of phenolic wastewater. *Industrial Crops and Products* **160** (2021a) 113157.
- Zhang, Z., Xu, L., Liu, Y., Feng, R., Zou, T., Zhang, Y., Kang, Y., Zhou, P. Efficient removal of methylene blue using the mesoporous activated carbon obtained from mangosteen peel wastes: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Microporous and Mesoporous Materials* **315** (2021b) 110904.
- Zhang, Y., Yan, X., Yan, Y., Chen, D., Huang, L., Zhang, J., Ke, Y., Tan, S. The utilization of a three-dimensional reduced graphene oxide and montmorillonite composite aerogel as a multifunctional agent for wastewater treatment. *RSC Advances* **8** (2018) 4238-4248.
- Zhang, Q., Zhang, Y., Liu, S., Wu, Y., Zhou, Q., Zhang, Y., Zheng, X., Han, Y., Xie, C., Liu, N. Adsorption of deoxynivalenol by pillared montmorillonite. *Food Chemistry* **343** (2021c) 128391.
- Zhang, H., Zhao, F., Xia, M., Wang, F. Microscopic adsorption mechanism of montmorillonite for common ciprofloxacin emerging contaminant: Molecular dynamics simulation and Multiwfn wave function analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **614** (2021d) 126186.
- Zhang, P., Wang, X., Xue, B., Huang, P., Hao, Y., Tang, J., Maletić, S.P., Rončević, S.D., Sun, H. Preparation of graphite-like biochars derived from straw and newspaper based on ball-milling and TEMPO-mediated oxidation and their supersorption performances to imidacloprid and sulfadiazine. *Chemical Engineering Journal* **411** (2021) 128502.
- Zhao, S., Li, Z., Wang, H., Huang, H., Xia, C., Liang, D., Yang, J., Zhang, Q., Meng, Z. Effective removal and expedient recovery of As(V) and Cr(VI) from soil by layered double hydroxides coated waste textile. *Separation and Purification Technology* **263** (2021) 118419.
- Zhou, Y., Cheng, H., Wei, C., Zhang, Y. Effect of acid activation on structural evolution and surface charge of different derived kaolinites. *Applied Clay Science* **203** (2021) 105997.
- Zou, S.-J., Ding, B.-H., Chen, Y.-F., Fan, H.-T. Nanocomposites of graphene and zirconia for adsorption of organic-arsenic drugs: Performances comparison and analysis of adsorption behavior. *Environmental Research* **195** (2021) 110752.

Indeks Subjek

A

<i>Activity</i>	81
Alginat	35
Alumina	6
Aminoglikosida	83, 84

B

Basa Lewis	7
Beta-laktam	83, 84
Biopestisida	95
Bragg	14
Brunauer-Emmet-Teller	62
Brucite	24

C

<i>Carbon molecular sieve</i>	17
<i>Char</i>	8

D

Deasilasi	34
Dekarbonilasi	12
DFT	19
<i>Diffusion-driven kinetics</i>	2
Dickite	21
Difusi intrapartikel	75
Dubinin Radushkevich	58

E

Ekotoksik	93
Elovich	75
Endotermis	4
Energi karakteristik	59
Entalpi	76

Entropi	76
---------	----

F

Fenisia	1
Fenolik	15
Fisisorpsi	3
Freundlich	56
Fungisida	95

G

Gibbs	76
Gibbs – Helmholtz	76
Grafin 3D	47
Gugus silanol	34

H

Halloysite	21
Herbisida	95
Hidrogel	94
HKUST	47
Hukum Henry	52

I

Insektisida	95
<i>Interfacial kinetics</i>	2
IUPAC	6

K

Kaolinite	21
Kapasitas tukar kation	20
Karbapenem	83
Karboksilat	15

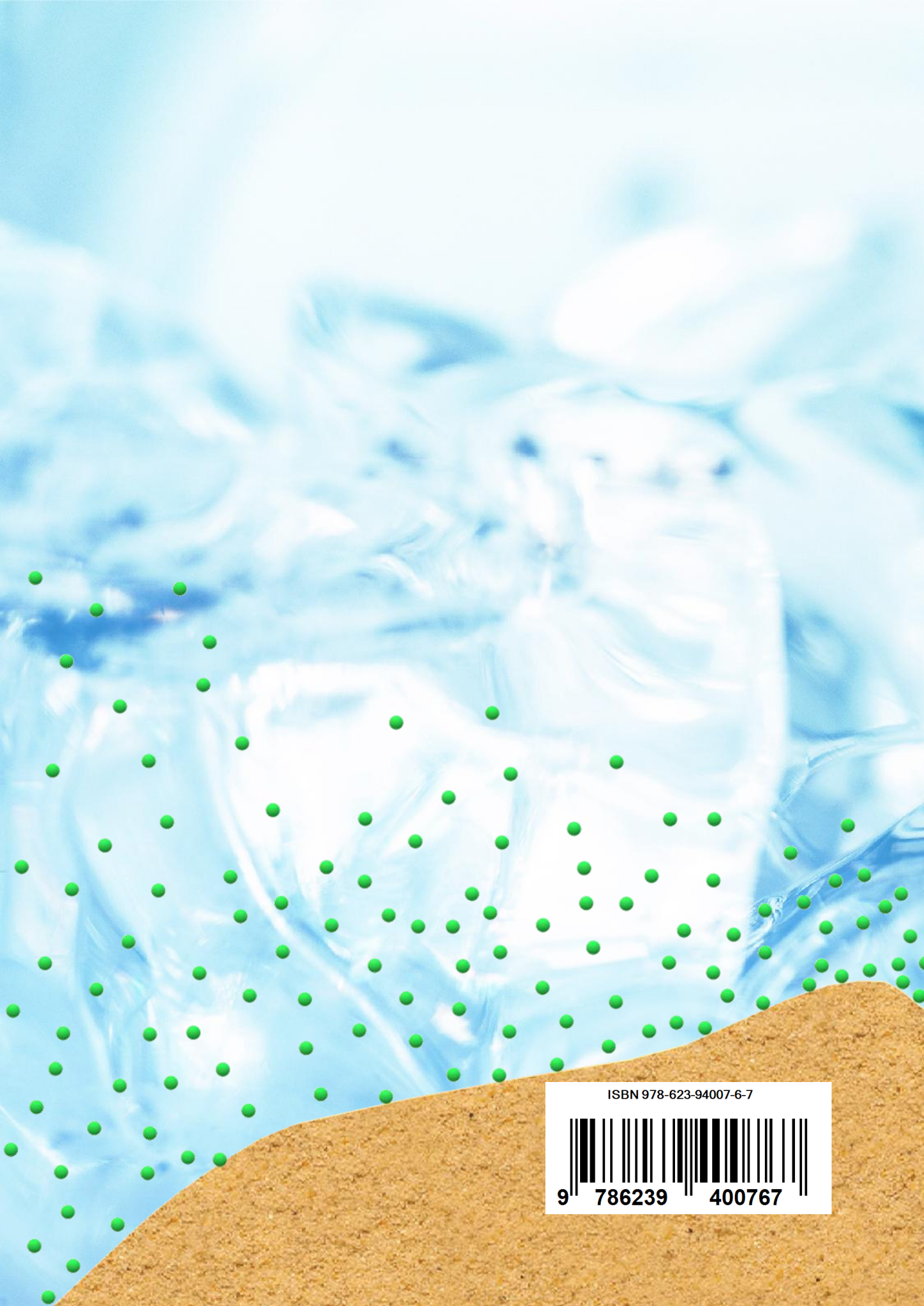
Karsinogenik	96	Peptida	84
Kimisorpsi	3	Polarisasi	28
Kinetika Langmuir	71	Pirolisis	8
Koheren	51	<i>Point zero charge</i>	4
Komposit	28	Polarisasi	59
Kondensasi kapiler	17	Polikondensasi	12
Kuartener	31	Potensial kimia	79
Kuinolon	84		
Kurva karakteristik	61	R	
		Rarasaponin	33
L		Redlich-Peterson	68
Lincosamida	84	Rodentisida	95
Lakton	15		
Langmuir	51	S	
Lignoselulosa	11	Semit	1
		Sips	65
M		Smectite	22
Makrolida	84	Sepiolite	25
Makropori	6	<i>State function</i>	76
Mesopori	6	Sulfa	85
Mikroalga	48	Superhidrofobik	32
Mikrokristalin	13	Sterik	2
Mikropori	6		
MIL	47	T	
Mordan	93	Tar	8
		Temkin	61
N		TEOS	35
Nacrite	21	Teratogenik	96
		Tetrasiklin	84
O		Toth	67
Oxazolidinoes	85		
Oligosakarida	34	U	
Orde-dua semu	73	UIO	47
Orde-satu semu	71		
Organoklorin	96	V	
Organofosfat	96	Van-der Waals	3
		Van't Hoff	76
P		Vermicullite	27
Parachor	59		

X

Xanthene 92

Z

Zeolit 36



ISBN 978-623-94007-6-7



9 786239 400767